Modifizierte Sulfitokomplexe des Platin(II): Synthesen, Reaktionen und Spektren

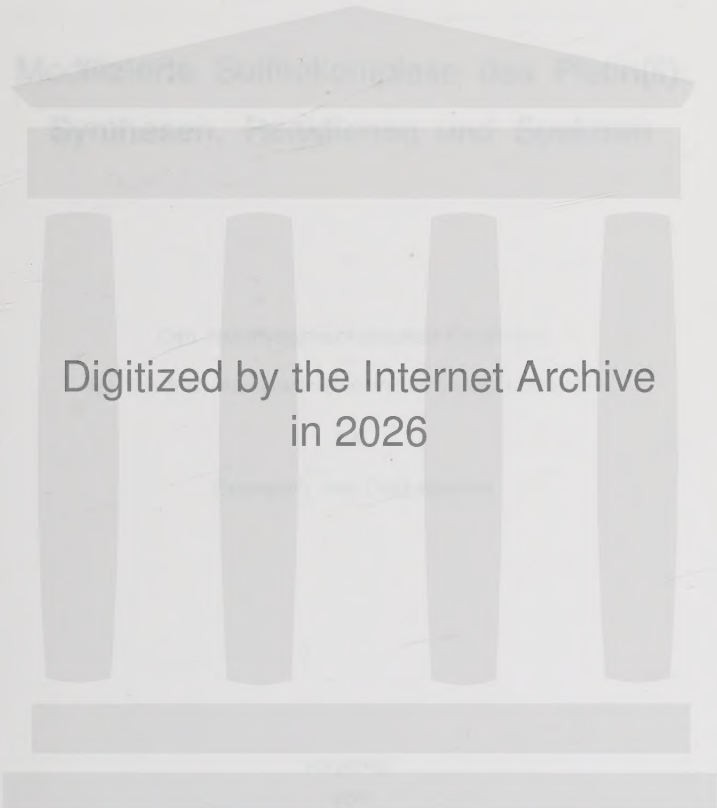
von

Rainer Dölfel

aus

Gunzenhausen

Das Exemplar



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538124_0006

Modifizierte Sulfitokomplexe des Platin(II): Synthesen, Reaktionen und Spektren

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Rainer Dölfel

aus

Gunzenhausen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:	30. April 1986
Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. K.Brodersen
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. D.K.Breitinger
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. K.Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1982 bis April 1986 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. D.K.Breitinger danke ich für die Themenstellung und seine wertvollen wissenschaftlichen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. K.Brodersen danke ich für sein Vertrauen und die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Für Renate

Bob, Caroline, Ronald und allen weiteren Mitgliedern des Arbeitskreises Breitinger danke ich für stets optimale Zusammenarbeit und anregende Diskussionen

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	Kenntnisstand und Problemstellung	1
I. 1.	Literaturüberblick	1
I. 2.	Themenstellung	2
II.	Grundlagen für die Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit	3
II. 1.	Komplexverbindungen mit Platin oder Palladium als Zentralatom	3
II. 2.	Die Grundschwingungen des quadratisch-planaren Gerüsts	5
II. 3.	Die Grundschwingungen der freien und komplexierten Sulfit- und Alkylsulfitgruppe	6
II. 4.	Die Sulfit- und Alkylsulfitgruppe als Ligand in Übergangsmetallkomplexen	9
II. 5.	Der Bindungsgrad in Sulfito- und Alkylsulfitoverbindungen	11
II. 6.	S-O-Bindungsabstand	12
II. 7.	Trans-Effekt und trans-Einfluß	13
II. 8.	Trans-Einfluß in Sulfito- und Alkylsulfitokomplexen	18
III.	Ergebnisse	20
III. 1.	Natriummethylsulfit	20
III. 1. 1.	Synthese	20
III. 1. 2.	Reaktivität	20
III. 1. 3.	^{1}H-NMR-Spektrum	22
III. 1. 4.	Die Schwingungsspektren von $NaSO_2OCH_3$	22
III. 2.	Monoalkylsulfitoplatinate(II)	30

III. 2. 1.	Das System ROH-SO_2-H_2O	30
III. 2. 2.	Synthesemethoden für Alkylsulfitokomplexe des Platins, Palladiums und Nickels	33
III. 2. 2. 1.	Reaktionen alkoholischer Schwefeldioxidlösungen mit MX_2 (M = Pt, Pd; X = Cl, Br)	33
III. 2. 2. 2.	Darstellung von Alkylsulfitokomplexen durch Substitution	34
III. 2. 2. 3.	Reaktionsverlauf	35
III. 2. 3.	Cis-trans-Isomerie in Bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen	37
III. 2. 4.	Das System $PtCl_2$-SO_2-ROH // PPh_3	40
III. 2. 4. 1.	Allgemeines	40
III. 2. 4. 2.	Reaktion in Methanol	42
III. 2. 4. 3.	Reaktion in Ethanol	43
III. 2. 4. 4.	Reaktion in Isopropanol	44
III. 2. 4. 5.	Die Schwingungsspektren der trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$-Komplexe (R = CH_3, C_2H_5, 2-C_3H_7)	44
III. 2. 4. 6.	Trans-Einfluß in Monoalkylsulfitokomplexen trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$	53
III. 2. 4. 7.	Reaktion in Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, n-Pentanol, n-Oktanol und Benzylalkohol	58
III. 2. 4. 8.	Diskussion	60
III. 2. 5.	Das System $PtCl_2$-SO_2-ROH // Phen	
III. 2. 5. 1.	Die Schwingungsspektren von $PtCl(SO_2OR)$Phen (R = CH_3, C_2H_5)	65

III. 2. 6.	Das System $PtCl_2$-SO_2-CH_3OH // Dth (Dth = Dithiacyclohexan)	69
III. 2. 6. 1.	Das Infrarotspektrum von $PtCl(SO_2OCH_3)$Dth	71
III. 2. 6. 2.	Versuche zur Reaktivität des Methylsulfitliganden in cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth)	75
III. 2. 6. 3.	Die Schwingungsspektren von cis-PtX_2(Dth) (X = Cl, Br, I)	78
III. 2. 7.	Darstellung und Spektren von trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ und cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$	86
III. 3.	Bis(alkylsulfito)platinate(II)	94
III. 3. 1.	Darstellung von Dichlorobis(alkylsulfito)-platinaten cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$	94
III. 3. 1. 1.	Deuterolyse von $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5)	96
III. 3. 1. 2.	Die Infrarotspektren von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3; C_2H_5)	97
III. 3. 1. 3.	Trans-Einfluß in cis-Bis(alkylsulfito)-Komplexen cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3; C_2H_5)	101
III. 3. 2.	Darstellung von Alkylsulfitokomplexen durch Umesterung	101
III. 3. 3.	Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5)	104
III. 3. 4.	Darstellung, ^{1}H-NMR-Spektrum und Deuterolyse von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2\text{-})_2]$	107
III. 3. 4. 1.	Das Infrarotspektrum von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2\text{-})_2]$	108

III. 4.	Sulfitoplatinate	113
III. 4. 1.	Reaktivität von $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ gegenüber Säuren und Basen	113
III. 4. 2.	Die Schwingungsspektren von cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$	118
III. 4. 3.	Ein neuer Syntheseweg für $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ und cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$	123
III. 4. 4.	Ein einfacher Syntheseweg für $Rb_2[Pt(SO_3)_2]$	126
III. 4. 5.	Darstellung von cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$	127
III. 4. 5. 1.	Spektrendiskussion für $(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$	129
IV.	Experimenteller Teil	135
IV. 1.	Arbeitsvorschriften	135
IV. 1. 1.	Darstellung von $NaSO_2OCH_3$	135
IV. 1. 1. 1.	Umsetzung von $NaSO_2OCH_3$ mit H_2O an Luft	135
IV. 1. 2.	Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$	135
IV. 1. 3.	Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$	136
IV. 1. 4.	Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OC_3H_7\text{-}2)(PPh_3)_2$	136
IV. 1. 5.	Umsetzung der "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen mit PPh_3 (R = CH_2CH_2OH, $CH_2CH_2OCH_3$, n-C_5H_{11}, n-C_8H_{17}, $C_6H_5CH_2$)	137
IV. 1. 6.	Darstellung von cis-$PtCl(SO_2OR)$phen (R = CH_3, C_2H_5)	137
IV. 1. 7.	Darstellung von cis-$PtCl_2(SC_5H_{10})_2$	138
IV. 1. 8.	Darstellung von cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth)	138
IV. 1. 8. 1.	Darstellung von cis-PtX_2(Dth) (X = Cl, Br, I) aus cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth)	139
IV. 1. 9.	Darstellung von cis-PtX_2(Dth) (X = Br, I)	139

IV. 1. 10.	Umsetzung von trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ mit KSCN	139
IV. 1. 11.	Umsetzung von cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ mit KSCN	140
IV. 1. 12.	Darstellung von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5, CH_2-)	140
IV. 1. 13.	Deuterolyse von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5, CH_2-)	141
IV. 1. 14.	Umesterungsversuche	141
IV. 1. 14. 1.	Reversible Umesterung von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ zu cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OC_2H_5)_2]$	141 142
IV. 1. 14. 2.	Umesterung von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ zu cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2\text{-})_2]$	142
IV. 1. 15.	Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5)	142
IV. 1. 16.	Reaktionen von $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ mit Säuren und Basen	142
IV. 1. 17	Darstellung von $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ und cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$	143
IV. 1. 18.	Darstellung von cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$	
IV. 1. 19.	Darstellung von $Rb_2[Pt(SO_3)_2]$	145
IV. 2.	Analytik	145
IV. 2. 1.	Platinbestimmung	145
IV. 2. 2.	Sulfitbestimmung	145
IV. 2. 3.	Chloridbestimmung	145
IV. 2. 4.	Alkalimetalle	146
IV. 2. 5.	C, H, N-Analysen	146
IV. 2. 6.	Thermoanalytische Messungen	146

IV. 3.	Spektrometrische Untersuchungen	146
IV. 3. 1.	Infrarotspektren	146
IV. 3. 2.	Ramanspektren	147
IV. 3. 3.	Kernresonanzspektren	147
V.	Zusammenfassung	151
VI.	Literaturverzeichnis	156

Alle Zahlenwerte in Abbildungen von Schwingungsspektren geben Bandenlagen in cm^{-1} an.

Zur Charakterisierung von Intensitäten von Banden und Schwingungsformen in Tabellen von Schwingungsspektren wurden folgende Abkürzungen verwendet:

vs	sehr stark	v	Valenzschwingung
s	stark	d	Deformation
ms	mittel bis stark	r	rocking
m	mittel	w	wagging
mw	mittel bis schwach	tw	twisting
w	schwach	i.p.	in plane
vw	sehr schwach	o.o.p.	out of plane
sh	Schulter	as	asymmetrisch
b	breit	s	symmetrisch

I. Kenntnisstand und Problemstellung

I. 1. Literaturüberblick

Bereits im 19. Jahrhundert begann die Erforschung der Chemie des Platins und Palladiums. Die Entdeckung der quadratisch-planaren Geometrie in Komplexen der Oxidationsstufe +2 und der damit möglichen cis-trans-Isomerisierung trug zur Entwicklung der Koordinationstheorie von A.WERNER (1898) bei. Im Jahr 1926 wurde das Phänomen des trans-Effektes in Platin(II)-Komplexen von CHERNYAEV (1, 2) beschrieben, welches im folgenden von mehreren Autoren näher untersucht wurde. In der Literatur finden sich Modellvorstellungen, die von verschiedenen Prämissen ausgehen (3b, 4).

Im Arbeitskreis BREITINGER wurde durch Strukturuntersuchungen und die Aufnahme von Schwingungsspektren der trans-Einfluß (statische trans-Effekt) der Sulfitgruppe in Pt(II)- und Pd(II)-Komplexen erforscht und im Zusammenhang mit früheren Überlegungen diskutiert (5-11). Die erhaltenen Ergebnisse erweiterten die Wissensbasis über den trans-Einfluß, es schien jedoch wünschenswert, durch gezielte Modifizierung des Sulfitliganden zusätzliche Erkenntnisse sowohl über den Einfluß der Ladung als auch elektronischer und sterischer Faktoren zu gewinnen.

Im Vergleich zu Sulfitokomplexen ist über Alkylsulfitokomplexe allgemein und speziell des Platin(II) und Palladium(II) wenig bekannt. HUGHES et al. (12) bestimmten die Struktur von trans-$Pt(SO_2OCH_3)_2(PPh_3)_2$, damit ist das Material über die Bindungsverhältnisse um die Zentralatome Platin und Palladium und speziell die Bindungslängen R(S-O), R(Pt-S) und Bindungswinkel

(O-S-O) bereits erschöpft. Weitere Autoren berichten über die Infrarot- und ^{1}H-NMR-Spektren von Alkylsulfitokomplexen (13-15). Nach bestem Wissen wurde über die Ramanspektren der komplex gebundenen Alkylsulfitgruppe bisher nichts veröffentlicht.

I. 2. Themenstellung

Ausgehend von spektrometrischen Untersuchungen an Metallokomplexen (16-21) wurden im Arbeitskreis BREITINGER Erfahrungen in der Sulfito-Komplexchemie des Kupfers (22), Quecksilbers (23), Goldes (24), Rhodiums (25), Palladiums (26, 118) und Platins (27) erarbeitet. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diesen Bereich um spektrometrische und präparative Kenntnisse der Chemie modifizierter Sulfitliganden, d. h. der Alkylsulfitgruppen SO_2OR auszuweiten. Durch Variation der Alkylgruppe R sollte ihr Beitrag zum trans-Einfluß bzw. trans-Effekt und die Frequenzen des $PtSO_2O$-Gerüstes bestimmt werden. Ebenso schien die Aufnahme der Schwingungsspektren der freien Methylsulfitgruppe zu Vergleichszwecken wünschenswert. Als wichtiger Punkt wurde die Übertragbarkeit von Synthesemethoden für Alkylsulfite auf die direkte Darstellung von Alkylsulfitokomplexen des Platin(II) geprüft. Da die bisherige Literatur nur über trans-Komplexe der Typen $PtCl(SO_2OCH_3)L_2$ (15) und $Pt(SO_2OCH_3)_2L_2$ (12) berichtet, sollten cis-Bis(alkylsulfito)platin(II)-Komplexe erstmalig dargestellt werden. Versuche zur Substitution und Verseifbarkeit der Alkylsulfitgruppen sollten unternommen werden, um ihre Reaktivität als Edukte für weitere Synthesen und speziell zur Darstellung von Hydrogensulfito- und Sulfitokomplexen abzuklären.

II. Grundlagen für die Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit

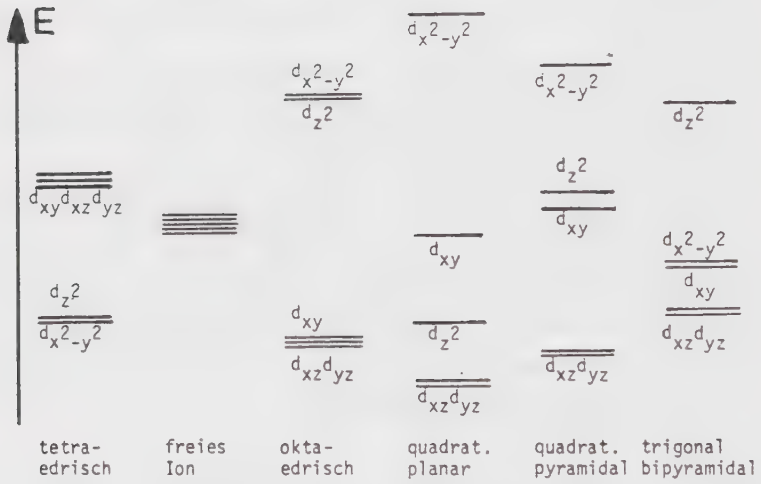
II. 1. Komplexverbindungen mit Platin oder Palladium als Zentralatom

Da im folgenden immer wieder Komplexverbindungen des Platins und Palladiums einander gegenübergestellt werden, soll über ihre gemeinsamen Eigenschaften berichtet werden.
Ihre Ähnlichkeit zeigt sich in gleichen Kovalenzradien von 131 pm (28, 29), welche von der Oxidationsstufe (0, +II, +IV) unabhängig sind. Platin(II) und Palladium(II) besitzen d^8-Konfiguration; ihre scheinbaren Atomradien von 80 pm (30) sind identisch. Allgemein werden in gleichartigen Verbindungen sehr ähnliche Bindungsabstände gefunden.

Unterschiede zeigen sich bezüglich der Stabilität der Oxidationsstufe +IV, welche bei Palladium im Vergleich zu Platin instabiler ist. Dies ist eine Folge der niedrigeren vierten Ionisationsenergie I_4 (Pt) und größerer Bindungsenergie, die aus der besseren Raumerfüllung der 5d-Elektronen des Platins im Vergleich zu den 4d-Elektronen des Palladiums resultiert.

Für beide Atome ist eine hohe Kristallfeldaufspaltung charakteristisch und für ihre bevorzugte quadratisch-planare Koordination in der Oxidationsstufe +II verantwortlich.
Aus Abb. II. 1. 1. können die relativen Energien der d-Orbitale in Kristallfeldern verschiedener Symmetrie entnommen werden (1). Gegenüber tetraedrischer und oktaedrischer Anordnung wird die Stabilisierung durch quadratisch-planare Koordination deutlich,

Abb. II. 1. 1. Relative Energie der d-Orbitale in verschiedener Umgebung

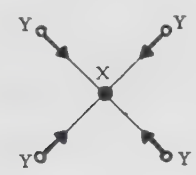


da bei d^8-Systemen das $d_{x^2-y^2}$-Orbital nicht besetzt wird. Eine etwas geringere Stabilisierung resultiert aus quadratisch-pyramidaler Geometrie, welche die energetisch zweitgünstigste Anordnung darstellt.

Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe unterscheiden sich in ihrer Tendenz zu cis-trans-Isomerisierungen. Während im Fall der Platinverbindungen cis- und trans-PtX_2Y_2 beide geometrischen Isomere gleichermaßen stabil sind, entstehen im anderen Fall bevorzugt trans-Isomere PdX_2Y_2. Cis-Isomere sind vergleichsweise instabil und wandeln sich - partiell auch im festen Zustand - in die korrespondierenden trans-Verbindungen um (31-33).

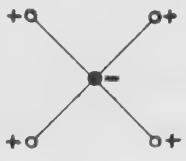
II. 2. Die Grundschwingungen des quadratisch-planaren Gerüsts

Komplexe des Platin(II) und Palladium(II) mit d^8-Konfiguration und Koordinationszahl vier bevorzugen zumindest annähernd quadratisch-planare Geometrie. Im Idealfall liegen alle vier Liganden in einer Ebene; die Winkel Ligand-Zentralatom-Ligand sind genau 90^o. Bei vier gleichen, einatomigen Liganden (Bsp.: K_2PtCl_4) resultiert daraus die Symmetrie D_{4h}-4/mmm mit den in

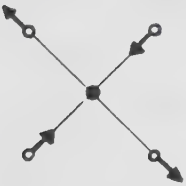


$\nu_1(a_{1g})$;$\nu_s(XY)$

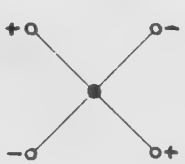
$\nu_2(b_{1g})$;d(YXY)



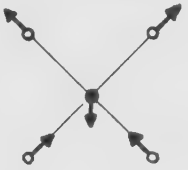
$\nu_3(a_{2u})$;



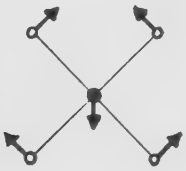
$\nu_4(b_{2g})$;$\nu_{as}(XY)$



$\nu_5(b_{2u})$;



$\nu_6(e_u)$; $\nu_d(XY)$



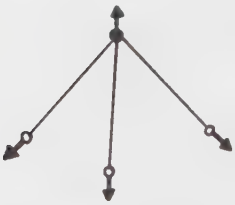
$\nu_7(e_u)$;d(YXY)

Abb. II. 2. 4. Grundschwingungen bei D_{4h}-Symmetrie

Abb. II. 2. 1. gezeigten Grundschwingungen (34).Von diesen sind ν_1, ν_2 und ν_4 Raman-aktiv, ν_3, ν_6 und ν_7 infrarot-aktiv. Werden die Verbindungen aus unterschiedlichen Liganden aufgebaut (PtX_3Y, cis- und trans PtX_2Y_2), so ändern sich die Geometrien (C_{2v}, C_{2v}, D_{2h}) und damit die Grundschwingungen.

II. 3. Die Grundschwingungen der freien und komplexierten Sulfit- und Alkylsulfitgruppe

In dieser Arbeit werden Alkylsulfito-Komplexe häufig mit Sulfito-Komplexen verglichen. Aus diesem Grund erfolgt eine Gegenüberstellung der beiden Liganden.



$\nu_1(a_1)$; $\nu_s(XY)$

$\nu_2(a_1)$; $d_s(YXY)$

$\nu_3(e)$; $\nu_d(XY)$

$\nu_4(e)$; $d_d(YXY)$

Abb.II.2.1. Die Grundschwingungen der Sulfitgruppe

Das freie Sulfition besitzt in Lösung die höchstmögliche C_{3v}-Symmetrie und damit die Form einer trigonalen Pyramide. Alle vier Schwingungen sind Infrarot- und Raman-aktiv und werden in Abb. II. 3. 1. (34b) gezeigt.

Die Schwingungsformen der einfachsten Alkylsulfitgruppe SO_2OMe sind im Ergebnisteil (Tab. III. 1. 4. 1.) abgebildet. Zusätzlich zu den Schwingungen der Sulfitgruppe ergeben sich sowohl SOC-Deformationsschwingungen als auch die bekannten Schwingungsformen der Methoxylgruppe. Die Symmetrie ist im Idealfall auf C_s erniedrigt. Wiederum sind alle Schwingungen infrarot- und Raman-aktiv. Tab. II. 2. 2. zeigt die Frequenzen der Valenz- und Deformationsschwingungen für Na_2SO_3 (35) und $NaSO_2OCH_3$ (Raman: 79, Infrarot: diese Arbeit).

		ν_s	ν_{as}	d_s	d_{as}
Na_2SO_3	IR	1000	970	628	493
fest	R	987	948	628	497
$NaSO_2OCH_3$	IR	1070	1175	583	666
fest		1062		566	653
					636
	R	1076	1172	575	662
		1065			652
					636

Tab. II. 2. 2. Die Valenz- und Deformationsschwingungen von Na_2SO_3 und $NaSO_2OCH_3$

Grundsätzlich werden alle Schwingungen einer Gruppe durch Bindung an ein Zentralatom beeinflußt. In sämtlichen im eigenen Arbeitskreis untersuchten Sulfitokomplexen des Platin(II) und Palladium(II) wurde Lageinversion der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der Sulfitgruppe gefunden. Dies ist ein Indiz für die Bindung über das Schwefelatom. Gleichzeitig erfolgt eine Verschiebung der S-O-Valenzschwingungen nach höheren Wellenzahlen, ähnlich wie bei S-koordinierten DMSO-Komplexen (100). Koordiniert die Sulfitgruppe hingegen über Sauerstoff, wird die Symmetrie der $M(SO_3)$-Einheit von C_{3v} auf C_s erniedrigt, die ursprünglich entarteten Schwingungen spalten auf; es ist Frequenzerniedrigung der S-O-Valenzschwingungen gegenüber S-koordinierten Sulfitliganden zu erwarten.

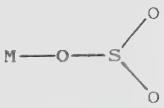
In den Alkylsulfito-Komplexen trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(EPh_3)_2$ (E = P, As) (15) und trans-$Pt(SO_2OCH_3)_2(PPh_3)_2$ (12) wird die asymmetrische SO-Valenzschwingung ebenfalls hochfrequent (im Vergleich zu $NaSO_2OCH_3$) zugeordnet; im ersten Fall wurde Pt-S-Bindung gefordert, im zweiten Fall nachgewiesen. Ein Beispiel für einen über zwei Sauerstoffatome gebundenen Alkylsulfitliganden (37) ist $Tl(CH_3)_2(SO_2OC_2H_5)$ (Infrarotspektrum: Tab. III. 2. 4. 6. 1.). Die S-O-Valenzschwingungen erscheinen bei niederen Wellenzahlen.

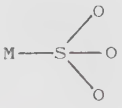
Allgemein führt Bindung über Sauerstoff zu Elektronenabzug aus der S-O-Bindung und damit zu größeren S-O-Bindungslängen und tieferen Valenzfrequenzen (101).

II. 4. Die Sulfit- und Alkylsulfitgruppe als Ligand in Übergangsmetallkomplexen

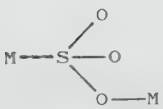
Die variable Koordination der Sulfitgruppe ist gut erforscht und durch Struktur- und Schwingungsdaten abgesichert. Die theoretische Deutung liefert das HSAB-Konzept von PEARSON (38). In den meisten Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexen erfolgt die Bindung der Sulfitgruppe an das Zentralatom über das Schwefelatom. Die mögliche Bindung über das Sauerstoffatom wurde bereits genannt; zusätzlich ist allgemein sowohl Schwefel- als auch Sauerstoff-Bindung möglich. Weiterhin konnen die Sauerstoffatome der Sulfitliganden verbrückend wirken.
Von den in der Literatur diskutierten Koordinationsmöglichkeiten (39-42) sind nur einige in bekannten Strukturen realisiert, andererseits wurden mehrere der nachstehenden, existenten Strukturen nicht berücksichtigt.

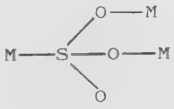
a) einzähnige Sulfitliganden

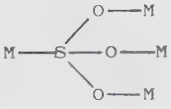


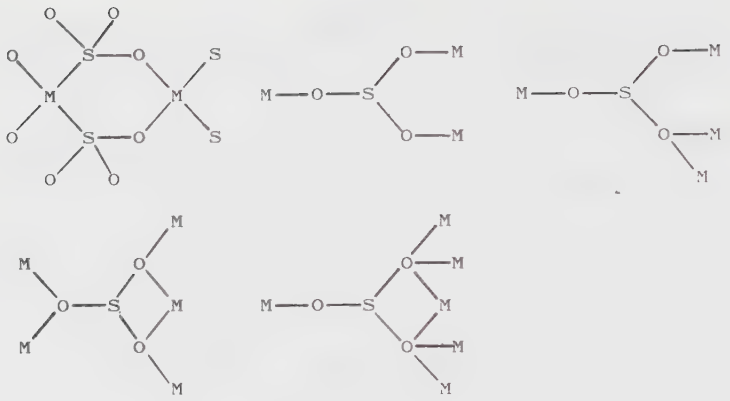


b) mehrzähnige Sulfitliganden









Die Alkylsulfitgruppe verfügt im Vergleich zur Sulfitgruppe über eingeschränkte Koordinationsmöglichkeiten, da ein Sauerstoffatom eine Bindung zum Alkylrest eingegangen ist. Wie bereits erwähnt, wird für Alkylsulfitokomplexe des Platin(II) und Palladium(II) S-Koordination gefordert (15). (über die Strukturen der freien Anionen SO_2OR^- ist nichts bekannt).

In Analogie zur Sulfitgruppe ergeben sich folgende Möglichkeiten:

a) Einzähnige Alkylsulfitliganden

b) mehrzähnige Alkylsulfitliganden

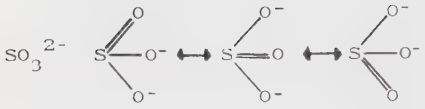
Der Aufbau noch unbekannter Verbindungen mit Alkylsulfitligan-

den, die als Chelatliganden oder intermolekular verbrückend fungieren, ergibt sich aus den Strukturelementen der Sulfitokomplexe durch Ersatz eines endständigen Sauerstoffatoms bzw. einer M-O-Gruppierung durch die Alkoxygruppe OR. Eine Realisierung aller möglichen Strukturen ist allerdings vergleichsweise unwahrscheinlich, da die Alkylsulfitgruppe mit nur einer negativen Ladung über reduzierten Basencharakter verfügt. Ebenso läßt eine mit zunehmender Größe des Alkylrestes wachsende sterische Hinderung eine erschwerte Mehrfachkoordination vermuten.

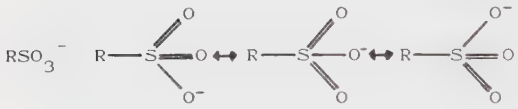
II. 5. Der Bindungsgrad in Sulfito- und Alkylsulfitoverbindungen

Aus Strukturuntersuchungen ist bekannt, daß häufig S-O-Bindungslängen auftreten, welche zwischen den Werten für Doppel- und Einfachbindungen liegen. Dies wird durch Mesomerieausgleich vorhandener S-O-Doppelbindungen mit S-O-Einfachbindungen erklärt und ergibt nicht mehr ganzzahlige Bindungsgrade (43-47).
Für SO_3^{2-}, SO_2OR^- und dessen Bindungsisomeres RSO_3^- resultieren die in Abb. II. 5. 1. gezeigten mesomeren Grenzstrukturen. Im Fall der Alkylsulfitgruppe kann der Bindungsausgleich nur für die endständigen Sauerstoffatome erfolgen, daher ist der Bindungsgrad höher als in der Sulfitgruppe. Für das Sauerstoffatom der Alkoxylgruppe wird eine Einfachbindung zum Schwefelatom erwartet. Dies gilt ebenso für Alkyl- oder Säurederivate der Sulfit- oder Sulfatgruppe. In diesem Zusammenhang ist wichtig, daß elektronenziehende Gruppen am Schwefelatom zu einer Bindungsver-

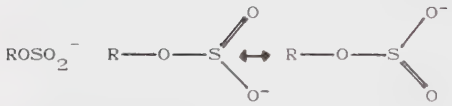
Bindungsgrad



4 3



5 3



1 ; 3/2

Abb. II. 5. 1.

stärkung führen (SO_2F_2: BG = 2,19) (46, 47); elektronenschiebende Gruppen erniedrigen den Bindungsgrad ($(CH_3)_2SO$: BG 1,6-1,7) (46, 47).

Da der Bindungsgrad mit dem S-O-Abstand und der S-O-Valenzfrequenz verknüpft ist, kann dieser sowohl über die Röntgenstruktur als auch spektrometrisch bestimmt werden.

II. 6. S-O-Bindungsabstand

Der S-O-Abstand ist aus dem Bindungsgrad über die empirische Formel von SIEBERT zu erhalten (46, 48):

$$r_N/r_1 = 0{,}69\ N/(N-0{,}37) \qquad N \leq 1{,}5$$

Diese ist allerdings auf S-O-Einfachbindungen nicht anwendbar. Tab. II. 6. 1. zeigt die gegenseitige Abhängigkeit von Bindungsgrad und Bindungslänge.

Bindungsgrad	1	4/3	3/2	5/3	2
S-O-Abstand/pm	160	152	148	145	141

Tab. II. 6. 1. Bindungsgrad und S-O-Abstand (27 und dort zitierte Literatur)

Der S-O-Abstand wurde für Na_2SO_3 zu 150,4 pm (160) gefunden, im Fall des $NaSO_2OCH_3$ liegen keine Daten vor; für die SO_2-Gruppierung wäre eine S-O-Bindungslänge von ca. 148 pm zu erwarten.

II. 7. Trans-Effekt und trans-Einfluß

Der trans-Einfluß (4) wurde 1956 von PIDCOCK (58) als Maß für die Schwächung einer Bindung durch den dazu trans-ständigen Liganden L in einem Metall-Komplex festgelegt. Er erklärt das Auftreten längerer Bindungsabstände (geringerer Bindungsstärken) und niedrigerer Valenzschwingungsfrequenzen durch im wesentlichen elektronische Einflüße der Gruppe L.
Diese Klarstellung war notwendig, um den trans-Einfluß deutlich vom trans-Effekt (3b, 52-55) zu unterscheiden, der als Auswirkung eines koordinierten Liganden L auf die Substitutionsgeschwindigkeit einer Gruppe Y, welche trans zu L steht, definiert ist.

Der trans-Effekt ist also ein kinetisches Konzept, in dem der Übergangszustand eine wesentliche Rolle spielt, während der trans-Einfluß von thermodynamischen Grundlagen ausgeht und sich auf den Grundzustand bezieht. Eine Beziehung zwischen beiden kann, muß aber nicht notwendigerweise bestehen. Dies ist verständlich, da sich die meisten Daten über den trans-Einfluß auf kristalline Verbindungen beziehen. Sie können nicht ohne weiteres zur Erklärung von Reaktionsabläufen - z.B. in gelöstem Zustand - herangezogen werden. Historisch gesehen ist der trans-Effekt weitaus älter. Er wurde bereits 1926 von CHERNYAEV (1, 2) für quadratisch-planare Platin(II)-Komplexe nachgewiesen, sein Konzept ist aber allgemein für quadratisch-planare und oktaedrische Komplexe gültig.

Aus den Daten der kinetischen Messungen, den Schwingungsspektren, NMR- und Strukturuntersuchungen ergibt sich für beide Effekte eine Reihenfolge der Liganden, welche zur Schwächung der transständigen Bindung befähigt sind. (In einigen Fällen kann auch ein cis-Effekt (54-57) nachgewiesen werden, dessen Auswirkungen allerdings wesentlich geringer sind).

Die Reihe des (kinetischen) trans-Effekts lautet (27, 30, 55, 56):

$$H_2O < OH^- < NH_3 < py < Cl < Br < SCN \sim I \sim NO_2^- \sim Ph \sim SO_3H < SC(NH_2)_2$$

$$\sim CH_3 < H^- \sim PR_3 < NO < C_2H_4 \sim CN^- \sim CO$$

Die relative Reaktionsgeschwindigkeit steigt von H_2O (10^{-1}) über Cl (Definition: 1) bis zu Werten von 10^5.

Die Reihe des (statischen) trans-Einflusses (4, 58-63) wurde durch Ergebnisse im eigenen Arbeitskreis ergänzt (27):

$$OH^- < C_2O_4^{2-} < NCS < NH_3 < CO \sim RNC \sim Cl \sim py < Br < I < SR_2$$

$$\sim DMSO \sim C_2H_4 < P(OR)_3 < SCN < AsPh_3 < PPh_3 \sim CN^- \sim SO_3^{2-} \ll CH_3$$

$$\sim Ph \sim H^- < SiR_3 < GeR_3$$

Zur Deutung des trans-Effekts und trans-Einflusses wurden mehrere Modellvorstellungen entwickelt (56, 64):

a) nach der Polarisationstheorie (3b, 56) (Abb. II. 7. 1.) induziert ein starker Ligand am Zentralatom ein Dipolmoment, dessen negativer Pol zum trans-ständigen Liganden zeigt und so die Bindung schwächt. Der Nachteil dieser elektrostatischen Abstoßungstheorie ist, daß Metalle in deren Verbindungen ein starker trans-Einfluß nachweisbar ist, keine ionischen, sondern im wesentlichen kovalente Bindungen zu ihren Liganden eingehen. Zusätzlich wurde auch für wenig elektronegative Liganden ein starker trans-Einfluß nachgewiesen, während die Theorie dies von den stark polarisierenden Liganden fordert.

Abb. II. 7. 1. Die Polarisationstheorie

b) Eine weitere Theorie betrachtet die Stabilität der zu brechenden trans-Bindung im Grundzustand. Auftretende Destabilisierungen (trans-Einfluß) werden zur Erklärung des trans-Effektes herangezogen.

c) Man geht davon aus, daß starke trans-lockernde Liganden den Übergangszustand einer nukleophilen Substitution stabilisieren können und diskutiert dessen Energie unter Berücksichtigung der Bindungsart.

Vertreter der zweiten Theorie erklären den trans-Effekt durch verschieden starke Orbitalüberlappungen. Nach SYRKIN (zit. nach 65) werden 5d- und 6s-Orbitale zu ($d_{x^2-y^2}$ + s)- und ($d_{x^2-y^2}$ - s)--Orbitalen kombiniert (Abb. II. 7. 2.). Da zwei Liganden sich jeweils ein Orbital teilen müssen, wird derjenige mit dem grosseren Überlappungsintegral die stabilere Metall-Ligand-Bindung erzielen, bzw. der trans-ständigen Bindung Elektronendichte entziehen. Weitere Autoren diskutieren einen ähnlichen Effekt mit dem zur Bindung herangezogenen 6p-Orbital (54, 56).

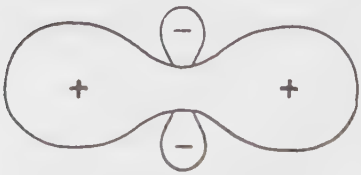


Abb. II. 7. 2.
($d_{x^2-y^2}$ + s)-Orbital
nach SYRKIN

Die dritte Autorengruppe führt den trans-Effekt auf π-Rückbin-

dungen vom Metall zum Liganden zurück. Nach neueren Überlegungen (3b, 54,55) erfolgt der Abzug von Elektronendichte über $(d_{xz} + p_z)$- bzw. $(d_{xy} + p_z)$-Metallorbitale in unbesetzte Orbitale des Liganden mit geeigneter Symmetrie (Abb. II. 7. 3. A). Für quadratisch-planare Komplexe ergibt sich daraus eine bevorzugte nukleophile Substitution nach S_N2-Mechanismus in trans-Position (Abb. II. 7. 3. B) (3b, 4, 54) - welche über einen trigonal-bipyramidalen Übergangszustand verläuft (Liganden mit schwachem trans-Effekt (54) bevorzugen den S_N1-Mechanismus (102)). Diese Theorie konnte zwar den trans-Effekt von Phosphan- und Ethylenliganden deuten, stieß jedoch bei Liganden ohne π-Rückbindungsmöglichkeiten (H^-, CH_3^-) an ihre Grenzen. PIDCOCK's Diskussionsbeitrag (58) besagt, daß der hohe trans-Einfluß von Phosphanen (starke M-P-Bindung) auch durch einen

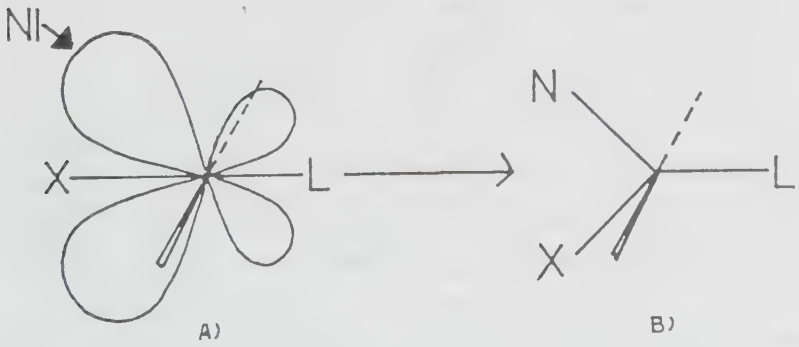


Abb. II. 7. 3. A) Nukleophiler Angriff auf das $(d_{xz}$-$p_z)$-Orbital
B) Trigonal-bipyramidaler Übergangszustand

starken σ-induktiven Effekt ausgelöst werden kann. In diesem Punkte seien Phosphan- mit Hydridliganden vergleichbar.
Eine Zusammenfassung beider Hypothesen ergibt (56), daß der statische trans-Effekt oder trans-Einfluß von dem Ausmaß der Ladungsübertragung ($\sigma_{kovalent} - \pi_{Rückbindung}$) vom Liganden auf das Zentralatom abhängt. Diese Deutung erklärt auch den relativ starken trans-Einfluß der guten σ-Donorliganden H^- und CH_3^-.

II. 8. Trans-Einfluß in Sulfito- und Alkylsulfitokomplexen

Die Sulfitgruppe ist im Vergleich zu anderen über Schwefel koordinierenden Liganden (S^{2-},RS^-) eine schlechte Lewis-Base. Daraus müßte eine geringere σ-Donorfähigkeit (geringere Ladungsübertragung auf das Metallatom) und ein schwächerer trans-Einfluß resultieren. Grundsätzlich wurde durch Strukturuntersuchungen und spektroskopische Daten ein hoher trans-Einfluß der Sulfitgruppe in anionischen Komplexen gefunden.
Andererseits konnte für neutrale Verbindungen wie $M(NH_3)_3SO_3$ (M = Pd (8); M = Pt (27)) keine Schwächung der trans-ständigen Pt-N-Bindung nachgewiesen werden. Aus Strukturuntersuchungen an Kobalt(III)-Sulfito-Komplexen ist bekannt, daß der Sulfitgruppe nur in geladenen Komplexen ein meßbarer trans-Einfluß zukommt (68-73). Nach den bisherigen Daten ist der trans-Einfluß der Sulfitgruppe direkt mit der Anwesenheit negativer Formalladung auf dem Zentralatom verknüpft. Diese kann durch π-Rückbindung zumindest teilweise auf den Sulfitliganden übertragen und dort durch Mesomerie formal auf mehrere Bindungen verteilt werden.

Dies spricht dafür, eine Überkompensation der schlechten Lewis-Basen-Eigenschaften der Sulfitgruppe durch eine stabilisierende π-Rückbindung anzunehmen, welche durch eine negative Ladung am Zentralatom wesentlich begünstigt wird.

Ein Vergleich von Alkylsulfito- mit Sulfito-Komplexen zeigt, daß mehrere wesentliche Anderungen auftreten:

1) Die Ladung des Liganden ist um eine Einheit erniedrigt.
2) Durch eine kovalente Bindung des Alkylrestes an ein Sauerstoffatom bestehen kaum Möglichkeiten zur Stabilisierung durch Mesomerie. Beide nur an Schwefel gebundenen Sauerstoffatome besitzen den formalen Bindungsgrad zwei.

Daraus läßt sich eine geringere σ-Donorstärke und π-Akzeptorfähigkeit ableiten. Der trans-Einfluß der Alkylsulfitgruppe sollte also im Vergleich zu anionischen Sulfito-Komplexen wesentlich gemindert sein. Andererseits sollte aufgrund der nicht vorhandenen Mesomeriemöglichkeiten die Formalladung des Zentralatoms keine derart dominante Rolle spielen, d.h. die translockernde Wirkung des Alkylsulfitliganden sollte auch in ungeladenen Komplexen nachweisbar sein. Zusätzlich sollte sich die Möglichkeit ergeben, durch Variation der Alkylgruppe ihren elektronischen Einfluß auf die Stabilität der Pt-S-Bindung und den trans-Einfluß abzuschätzen.

III. Ergebnisse

III. 1. Natriummethylsulfit

III. 1. 1. Synthese

Um aussagekräftige Zuordnungen der Schwingungsspektren des komplex gebundenen Methylsulfitliganden treffen zu können, sollte Natriummethylsulfit zu Vergleichszwecken benutzt werden. Die Darstellung wurde in Anlehnung an ROSENHEIM und LIEBKNECHT (74) durch Reaktion von Natriummethanolat mit Schwefeldioxid bei 260 K durchgeführt, da die neuere, modifizierte Synthesemethode nach SIMON und KRIEGSMANN (75) bei höheren Temperaturen uneinheitliche Reaktionsprodukte ergab.

$$NaOCH_3 + SO_2 \longrightarrow NaSO_2OCH_3$$

III. 1. 2. Reaktivität

Natriummethylsulfit ist in methanolischer Lösung mehrere Wochen unzersetzt haltbar. Eigene Untersuchungen ergaben, daß die Ausbeute bei der Verwendung von Ether als Fällungsmittel 98 % beträgt. Das Salz kann auf der Fritte problemlos im Hochvakuum getrocknet werden, wodurch die von SIMON und KRIEGSMANN durchgeführte vorsichtige Trocknung mit einem Ultrarotstrahler unnötig wird. Die Substanz kann unter Stickstoff bei 262 K mindestens vier Wochen ohne merkliche Zersetzung gelagert werden.

Im Zusammenhang mit Hydrolyseversuchen an Alkylsulfitokomplexen wurde überprüft, ob aus wasserhaltiger Lösung von $NaSO_2OCH_3$ in

Methanol - wie früher berichtet (74) - das korrespondierende Hydrogensulfitsalz $NaHSO_3$ erhältlich ist. Neuere Untersuchungen hatten ergeben, daß nur die Alkalimetalle Caesium und Rubidium feste Hydrogensulfite bilden können, während Natrium, Lithium und Kalium ausschließlich in Form der Disulfite $S_2O_5^{2-}$ (77) vorliegen. Hierzu wurde gesättigte $NaSO_2OCH_3$-Lösung bei Raumtemperatur mit H_2O versetzt (Volumen (H_2O) : Volumen ($NaSO_2OCH_3$ in CH_3OH = 1 : 1) und zwei Tage unter Luftausschluß gerührt. Nach Fällung mit Aceton und Trocknung der erhaltenen weißen Substanz wurden die Infrarot- und Ramanspektren vermessen. Danach liegt $NaSO_2OCH_3$ nicht mehr vor, die Bildung von $NaHSO_3$ ist jedoch ebenfalls auszuschließen. Ein Vergleich mit den Spektren der Alkalisulfite (76a), -sulfate (76b), -disulfite (77) zeigt, daß ein unbekanntes Produkt oder Produktgemisch entstanden ist, welches nicht weiter untersucht wurde. Wird $NaSO_2OCH_3$ direkt in Wasser gelöst, tritt unter Luftoxidation Umsetzung zu Na_2SO_4 ein. Weiterhin war die Frage von Interesse, ob Natriummethylsulfit, das als Halbester der schwefligen Säure aufgefaßt werden kann, unter milden Bedingungen zu Umesterungsreaktionen befähigt ist. Hierzu wurde in zwei Versuchen $NaSO_2OCH_3$ in Ethanol gelöst, mit para-Toluolsulfonsäure versetzt (C(Säure) : C($NaSO_2OCH_3$) = a) 1 : 15; b) 1 : 1) und jeweils drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zusatz von Ether fällt jedoch nur nicht umgesetztes $NaSO_2OCH_3$ aus der Lösung aus.

Natriummethylsulfit stellt also eine hydrolyse- und oxidationsempfindliche Substanz dar, die nicht ohne weiteres umgeestert werden kann. Der Einfluß der Komplexierung des Methyl-

sulfitanions auf dessen Reaktionsverhalten wird in den Kapiteln III. 3. 1. und III. 3. 1. 1. ausführlich erläutert.

III. 1. 3. ^{1}H-NMR-Spektrum

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von $NaSO_2OCH_3$ (CD_3OD, TMS intern) erscheint das Signal der Methylgruppe bei δ = 3,33 ppm (s). Dies entspricht einer geringen Hochfeldverschiebung gegenüber dem freien Alkohol CH_3OH (δCH_3 = 3,39 ppm (s)) (78).

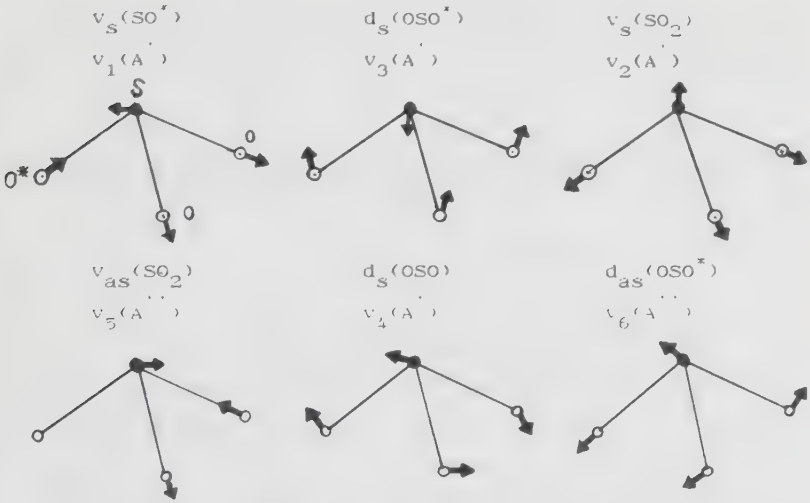
III. 1. 4. Die Schwingungsspektren von $NaSO_2OCH_3$

Das Ramanspektrum von $NaSO_2OCH_3$ wurde bereits früher von SIMON und KRIEGSMANN (75) registriert. Die Überprüfung der damaligen Frequenzdaten durch Aufnahme eines Spektrums mit einem modernen Laser-Ramanspektrometer ergab im Bereich schwacher Banden bessere Auflösung und ermöglichte vor allem die Registrierung weiterer Banden.
Durch die Aufnahme des Infrarotspektrums kann die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen erstmalig auf einer breiteren Diskussionsgrundlage stattfinden.
$NaSO_2OCH_3$ besitzt im Idealfall C_s-Symmetrie. Die Spiegelebene verläuft durch die Bindungen S-O-C und halbiert den Winkel O-S-O. Voraussetzung dafür ist die freie Drehbarkeit der Methoxylgruppe O^* ($O^* = OCH_3$) um die Bindung S-O^*. Ist diese eingeschränkt, bleibt als letztes Symmetrieelement die Identitätsoperation.

Die Interpretation der Spektren erfolgt analog zu SIMON und

al. (79) durch formale Abtrennung der Methoxylgruppe O^* vom Gerüst SO_2O^*. Dieses besitzt ebenfalls C_s-Symmetrie, d. h. es sind die in Abb. III. 1. 4. 1. gezeigten Schwingungsformen zu erwarten (76c, 80). Alle sechs Schwingungen sind infrarot- und Ramanaktiv.

Tab.III. 1. 4. 1. Die Grundschwingungen der SO_2O^*-Gruppe



Die erwarteten Schwingungsbereiche der Methoxylgruppe sind in Tab. III. 1. 4. 2. zusammengestellt.

Bei Koppelung beider Gruppen kommen weitere Schwingungen dazu. Die symmetrische und asymmetrische SOC-Deformationsschwingung und im Fall behinderter Drehbarkeit um die S-O^*-Bindung zwei Torsionsschwingungen, deren Frequenzen von der Höhe der Potentialschwelle abhängen sollten.

ν_s (CH_3) } ν_{as}(CH_3) }	ca. 2900-3000 cm^{-1}	r_s (CH_3) } r_{as}(CH_3) }	ca. 850-1250 cm^{-1}
d_s (CH_3) } d_{as}(CH_3) }	ca. 1350-1450 cm^{-1}	ν_s (C-O)	ca. 1000 cm^{-1}

Tab. III. 1. 4. 2. Erwartete Frequenzbereiche für die Methoxylgruppe

Aus den Spektren der Dialkylsulfite $(RO)_2SO$ und Sulfonsäureester sind folgende Frequenzbereiche für die SO_2OR-Gruppe (81) typisch:

ν_s (SO_2) } ν_{as}(SO_2) }	ca. 1000-1200 cm^{-1}	d_s (SO_2)	ca. 500-600 cm^{-1}
		d_s Gerüst	ca. 200-500 cm^{-1}
ν_s (S-O*)	ca. 1000-700 cm^{-1}	d_{as}Gerüst	

Danach kann die asymmetrische SO-Valenzschwingung bei 1172 cm^{-1} als schwache Bande im Ramanspektrum und erwartungsgemäß stark bei 1175 cm^{-1} im Infrarotspektrum zugeordnet werden. Die symmetrische SO-Valenzschwingung spaltet auf: Es erscheinen zwei starke Banden bei 1076 cm^{-1} und 1065 cm^{-1} im Ramanspektrum und eine Bande bei 1062 cm^{-1} mit zwei Schultern (1070 cm^{-1} und 1082 cm^{-1}) im Infrarotspektrum. Ein Vergleich mit den Schwingungsspektren der Alkohole und Ether (82) zeigt, daß die C-O-Valenzschwingung im Bereich 1050-1120 cm^{-1} zu erwarten ist und damit mit dem SO_2-Valenzschwingungsbereich überlappt. Versuchsweise wird eine Bande bei 1082 cm^{-1} zugeordnet. Grundsätzlich könnte neben der Koppelung von Molekülschwingungen in der glei-

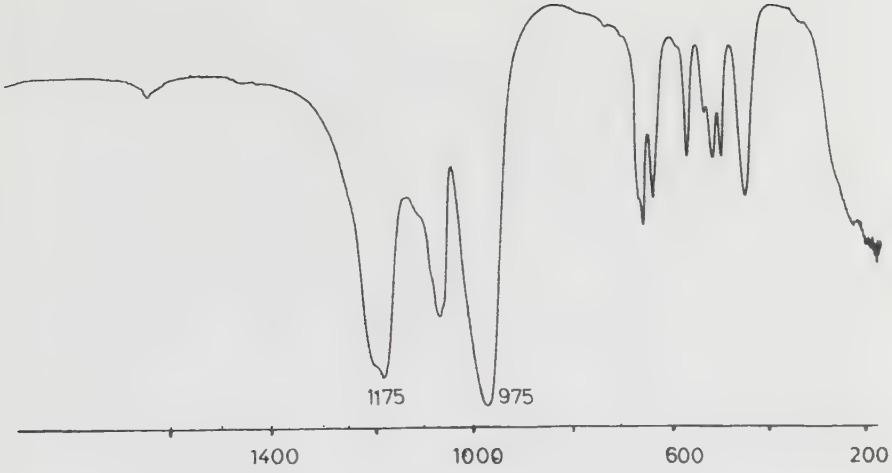


Abb. III. 1. 4. 1. Das Infrarotspektrum von $NaSO_2OCH_3$ (KBr-Preßling)

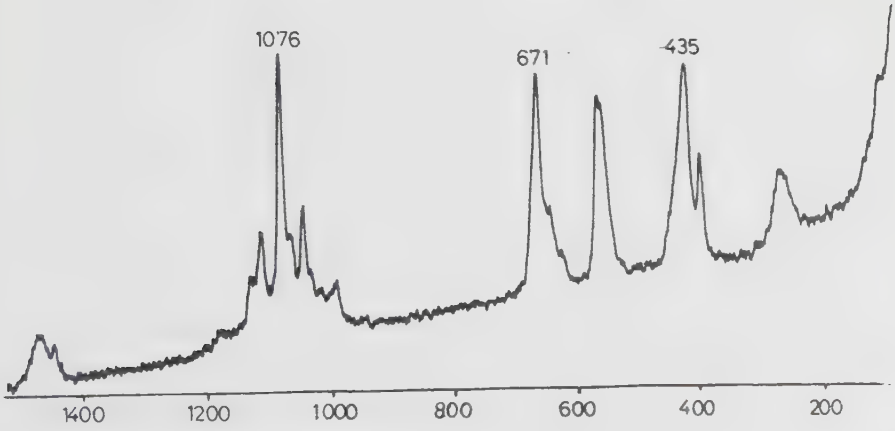


Abb. III. 1. 4. 2. Das Ramanspektrum von $NaSO_2OCH_3$

Tab. III. 1. 4. 3. Zuordnung der Spektren von $NaSO_2OCH_3$

IR	R	R'	Zuordnung
	2999 w	3000	
		2968	$\nu(CH_3)$ bzw.
2935 vw	2938 m	2937	2 $\delta(CH_3)$
	2892 vw,b	2895	
2830 w	2830 m	2830	
2260 vw,b			
2240 vw			1062 + 1175
2160 vw,b			2 1082
2055 vw,b			2 1070
1455 vw	1461 m	1465	
	1437 w	1439	$\delta(CH_3)$
1199 sh			
1175 vs,b	1172 w	1177	$\nu_{as}(SO_2)$
	1124 sh	1119	$\delta(CH_3)$
	1106 m	1103	
1082 sh			$\nu(C-O)$
1070 sh	1076 vs		$\nu_s(SO_2)$
1062 vs	1065 s	1065	
	1043 m		
	1033 sh	1039	$r(CH_3)$
	1019 vw	1011	
975 vs,b	991 w	992	$\nu(S-O^*)$
	671 vs	670	$\delta_s(SO_2O^*)$

Fortsetzung Tab. III. 1. 4. 3.

IR	R	R '	Zuordnung
666 vs	662 sh		d_s (SO_2)
653 vs	652 sh	650	
636 sh	636 sh		
583 sh			d_s (SO)
566 s	575 s	570	
531 m			
511 s			d_s(SOC) bzw.
498 s			t (SOC)
447 s	435 vs	435	d_{as}(SOC) bzw.
409 sh	412 m	409	t (SOC)
320 vw,b	319 vw		
251 sh	276 s	276	
202 vw	201 vw		Gitter
	138 vw		

R ': Ramanspektrum nach SIMON et al. (79)

chen Einheitszelle auch Rotationsisomere für das Auftreten zusätzlicher Banden im SO_2-Valenzschwingungsbereich verantwortlich sein. Dies würde allerdings behinderte Drehbarkeit um die S-O*-Bindung voraussetzen.

SIMON et al. (79) gaben für die Valenzschwingung der S-O-Einfachbindung noch den Bereich von 700 cm^{-1} an. Sie stützten sich

auf die Ramanspektren der Dialkylsulfite und Alkylsulfonsäureester, in welchen dort (relativ lagekonstant bezüglich Substituenteneinflüssen) starke Banden auftreten. Mag dies aus damaliger Sicht noch vertretbar gewesen sein, so muß dennoch die Zuordnung der korrespondierenden Banden für Natriummethylsulfit bei 671-636 cm^{-1} geändert werden. Mit dem Wissen über das Auftreten einer starken Bande im Infrarotspektrum bei 975 cm^{-1} liegen diese eindeutig im Bereich der SO_2-Deformationsschwingungen. Damit ist klar, daß die S-O-Valenzschwingung im Ramanspektrum nur schwach erscheint (991 cm^{-1}) und deshalb von SIMON et al. - offenbar auf der Suche nach einer starken Bande - als C-O-Valenzschwingung angesprochen wurde.
In weiteren Untersuchungen wird sich zeigen, daß die S-O-Valenzschwingung (bei gleichem Alkylrest) auch bei Komplexierung der Methylsulfitgruppe im Frequenzbereich 990-955 cm^{-1} liegt. Dies sichert die getroffene Zuordnung zusätzlich ab und belegt, daß die Frequenz der S-O-Valenzschwingung bei anzunehmender S-O-Einfachbindung im wesentlichen nur von der Masse der Alkylgruppe abhängig sein sollte.

Im niederfrequenten Teil der Spektren (700-400 cm^{-1}) verbleiben im Ramanspektrum drei, im Infrarotspektrum vier, teilweise gegliederte Bandengruppen. Zusätzlich zu den Deformationsschwingungen der SO_2O^*-Gruppe sind SOC-Deformationsschwingungen und SOC-Torsionsschwingungen (bei eingeschränkter Drehbarkeit) zuzuordnen. Nach Intensität und Lage ist die symmetrische SO_2O^*-Deformationsschwingung klar bei 666 cm^{-1}, 653 cm^{-1} und 636 cm^{-1} im Infrarotspektrum zu lokalisieren. Für die asymmetrische

SO_2O^*-Deformationsschwingung kommen zwei um 70 cm^{-1} bzw. ca. 140 cm^{-1} tieffrequent verschobene Bandengruppen in Betracht, wobei die letztere im Ramanspektrum zwar mit bloßem Auge erkennbar, das Intensitätsmaximum aber nicht exakt festzulegen ist. Dabei müßte es sich um eine SOC-Deformationsschwingung handeln, welche - bedingt durch die Beteiligung der S-O-Einfachbindung an der Schwingung - im Ramanspektrum nur geringe Intensität besitzt. Die asymmetrische SO_2O^*-Deformationsschwingung wird daher bei 583 cm^{-1} und 566 cm^{-1} zugeordnet. Die verbleibenden vier Absorptionen entsprechen den Deformations- und Torsionsschwingungen der SOC-Gruppe, wobei die Intensitätsverhältnisse den Schluß nahelegen, daß die jeweils symmetrischen Schwingungen höherfrequent zu suchen sind.

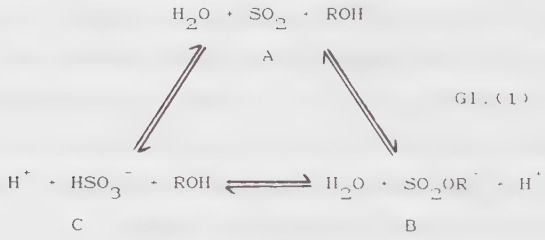
Im Frequenzgebiet der CH_3-Valenzschwingungen konnten nur vier der früher beobachteten fünf Ramanlinien gefunden werden. Dies entspricht einer überzähligen Bande, welche nur durch Fermi-Resonanz von Obertönen der CH_3-Deformationsschwingung mit CH_3-Valenzschwingungen erklärt werden kann. Sämtliche CH_3-Schwingungen erscheinen nur teilweise im Infrarotspektrum, liegen aber in beiden Spektren in den erwarteten Bereichen.
Durch die Synthese von Natriummethylsulfit und die Aufnahme des Infrarotspektrums konnte die Lage der S-O-Valenzschwingung festgelegt werden. Dies war umso nötiger, als sich in der Literatur zwei Zuordnungsweisen für die S-O-Valenzschwingung in Alkylsulfitokomplexen finden (vgl. Tab. III. 2. 4. 6. 1.).
Eine davon orientierte sich offenbar an den Arbeiten von SIMON et al. und lokalisierte daher die fragliche Schwingung tieffre-

quent im Bereich der SO_2O^*-Deformationsschwingungen (die hochfrequent "überzählige" Bande wurde der C-O-Valenzschwingung zugeordnet).

III. 2. Monoalkylsulfitoplatinate(II)

III. 2. 1. Das System $ROH/SO_2/H_2O$

Da die Synthese mehrerer Alkylsulfitokomplexe des Pd(II) (15), Pt(II) (13-15, 83) und Ni(II) (84) in schwefeldioxidhaltigen, alkoholischen Lösungen - welche im Fall der Nickelverbindung zusätzlich Wasser enthielten - durchgeführt wurde und eigene Synthesen ebenfalls in diesem Medium realisiert werden konnten, wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die reaktionsbestimmenden Gleichgewichtsreaktionen gegeben.



Im System Alkohol-Schwefeldioxid-Wasser werden drei Grenzzustände postuliert (85). Die Veresterung des Schwefeldioxids mit dem Alkohol nach

steht in Konkurrenz zur Umsetzung des Schwefeldioxids mit Wasser zur schwefligen Säure nach

$$H_2O + SO_2 \longrightarrow SO_3H^- + H^+$$

Faßt man beide Reaktionen zusammen, so ist das in Gl.(1) formulierte Gleichgewicht denkbar.
Aus den Ursprungskomponenten A kann sich mit einem reaktiven Alkohol und bei Abwesenheit von Wasser der Grenzzustand B bilden. In wässeriger Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht nach C. Sind Alkohol und Wasser vorhanden, ist ein Gleichgewicht B-C möglich. Seine Lage sollte von der Reaktivität des Alkohols abhängen.

Titriert man Lösungen von Schwefeldioxid in verschiedenen Alkoholen mit TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid), wird die unterschiedliche Lage des Gleichgewichts (Abb. III. 2. 1. 1.) nachweisbar (86). Methanol (Kurve A) zeigt nur einen Wendepunkt. Hier liegt methylschweflige Säure vor entsprechend dem Grenzzustand B. In 1-Propanol tritt ein zweiter Äquivalenzpunkt auf, entsprechend der zweiten Stufe der schwefligen Säure. In diesem Lösungsmittel liegen achtzig Prozent als Ester vor, zwanzig Prozent als schweflige Säure. In 2-Propanol liegt der Anteil der schwefligen Säure bereits bei ca. fünfzig Prozent, d.h. die Veresterung wird bei Einsatz längerkettiger und verzweigter Alkohole wesentlich zurückgedrängt.
Zusätzlich wird das Gleichgewicht B-C durch eine Veränderung der Konzentration des Wassers beeinflußt. In 2-Propanol liegen bei

einer Konzentration von 0,5 Mol/ Liter Wasser etwa sechs Prozent des Wassers als Schweflige Säure vor, bei zwei Mol/Liter steigt der Anteil stark auf etwa fünfzig Prozent.

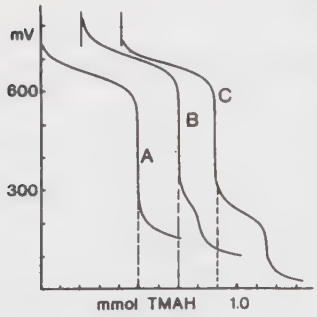


Abb. III. 2. 1. 1.

Verhalten von SO_2 in verschiedenen Alkoholen. 20 ml Alkohol (A: CH_3OH, B: 1-C_3H_7OH, C: 2-C_3H_7OH) + 0,5 g Wasser + 0,5 mmol SO_2 werden mit TMAH (0,4 mol/l in 2-C_3H_7OH) titriert. (Abszisse um je 0,2 mmol versetzt)

Zur Synthese von Alkylsulfitokomplexen des Platin(II), welche über das Anion der alkylschwefligen Säure verlaufen sollen, sind daher folgende Bedingungen anzustreben:

a) Ein hoher Anteil an Ester um Nebenreaktionen zurückzudrängen, d.h. Einsatz kurzkettiger und unverzweigter Alkohole.
b) Möglichst niedriger Wassergehalt sämtlicher Reaktionspartner.

Während Bedingung a) unter spektroskopischen Gesichtspunkten zu begrüßen ist, da sie zu übersichtlichen, interpretierbaren Spektren führen sollte, engt Bedingung b) die Eduktpalette wesentlich ein, insbesondere ist von der Verwendung von Aqua- und hydratisierten Komplexen a priori abzuraten.

III. 2. 2. Synthesemethoden für Alkylsulfitokomplexe des Platins, Palladiums und Nickels

III. 2. 2. 1. Reaktionen alkoholischer Schwefeldioxid-Lösungen mit MX_2 (M = Pt, X = Cl; M = Pd; X = Cl, Br)

Unter Benutzung des obigen Syntheseprinzips konnten ROS et al. Alkylsulfitokomplexe darstellen (15). Sie verwendeten eine "MX_2 SO_2-ROH"-Lösung (M = Pt, X = Cl, R = Me; M = Pd, X = Cl, Br, R = Me, Et, n-Pr), die zweikernige, anionische Komplexe des Typs $[M_2X_4(SO_2OR)_2]^{2-}$ enthält. Für M = Pd konnte der Zweikernkomplex in Form des Tetraphenylphosphoniumsalzes isoliert werden, im Fall M = Pt scheiterten diese Versuche.

$$MX_2 + SO_2 + ROH \longrightarrow [M_2X_4(SO_2OR)_2]^{2-} + 2\,H^+$$

Generell sind die $ROSO_2$-Gruppen der Palladiumzweikernverbindung leicht substituierbar, Einkernkomplexe des Typs trans-$PtCl(SO_2OCH_3)L_2$ (L=PPh_3, $AsPh_3$) können dagegen sogar bei Anwesenheit eines Überschusses an Ligand als stabile Produkte isoliert werden.

$$H_2[Pt_2Cl_4(SO_2OCH_3)_2] \xrightarrow[-\,2\,HCl]{4\,L} 2\ \text{trans-}PtCl(SO_2OCH_3)L_2 \quad (L=PPh_3, AsPh_3)$$

Das Reaktionsverhalten der Palladiumzweikernverbindung hängt von Art und Menge des eingesetzten Liganden ab:

$$[Pd_2Cl_4(SO_2OR)_2]^{2-} \xrightarrow{Ph_4PCl} [Pd_2Cl_4(SO_2OR)_2](PPh_4)_2$$

$$[Pd_2Cl_4(SO_2OR)_2](PPh_4)_2 \xrightarrow{PPh_3\ (exc.)} trans\text{-}PdCl_2(PPh_3)_2$$

ROS et al. hatten diese Ergebnisse ausschließlich unter dem Aspekt der Synthese weiterer Neutralkomplexe des Palladiums betrachtet (15).

$$[Pd_2Cl_4(SO_2OR)_2]^{2-} \xrightarrow{L\text{-}L} PdCl_2(L\ L)$$

$$[Pd_2Cl_4(SO_2OR)_2]^{2-} \xrightarrow{py} PdCl_2py_2$$

(L-L = Bis(diphenylphosphinoethan); Norbornadien; 1,5-Cyclooctadien)

Weitere Synthesen von Alkylsulfitokomplexen des Platins wurden auf diesem Wege nicht durchgeführt, über Reaktivitätsuntersuchungen an der $ROSO_2$-Gruppe wird nichts berichtet.

III. 2. 2. 2. Darstellung von Alkylsulfitokomplexen durch Substitution

Alkylsulfitionen können zu Substitutionszwecken benutzt werden. So gelingt die Synthese von Methylsulfitokomplexen des Platin(II) und Palladium(II) durch Einleiten von Schwefeldioxid in methanolische Lösungen bzw. Suspensionen der korrespondierenden Acetato- und Isocyanatoverbindungen (13, 14).

$$Pt(O_2CCH_3)(PPh_3)_2 \xrightarrow{SO_2/CH_3OH} Pt(SO_2OCH_3)_2(PPh_3)_2$$

$$M(NCO)_2(PR_3)_2 \xrightarrow{SO_2/CH_3OH} \text{trans-}M(SO_2OCH_3)_2(PR_3)_2$$

(M = Pt, Pd; R = Et, Ph)

$$Pt(NCO)(O_2CCH_3)(PPh_3)_2 + SO_2 + 2\ CH_3OH \longrightarrow Pt(O_2CCH_3)(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2 + H_2NCO_2CH_3$$

Auch komplex gebundener Sauerstoff ist nach

$$cis\text{-}PtO_2(PPh_3)_2 + SO_2 + CH_3OH \longrightarrow \text{trans-}Pt(SO_2OCH_3)_2(PPh_3)_2 + O_2$$

substituierbar (12). Der Austausch stärker gebundener Liganden ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich. Chloro- und Thiocyanatoverbindungen des Typs $PtX_2(PPh_3)_2$ (M = Pt, Pd; X = Cl, SCN) reagieren mit alkoholischer Schwefeldioxidlösung nicht (13).

III. 2. 2. 3. Reaktionsverlauf

Es werden zwei mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert:

a) Insertion des Schwefeldioxids in die Metall-Alkoxy-Bindung nach

$$L_xM\text{-}OR + SO_2 \longrightarrow L_xM\text{-}SO_2OR$$

wie sie für Metall-Alkyl- und Metall-Aryl-Bindungen bewiesen

wurde (87).

b) Die Bildung unterschiedlicher Mengen Alkoxysulfonsäure (vgl. III. 2. 1.) (88) nach

$$SO_2 + ROH \longrightarrow ROSO_2H$$

und anschließende Substitution eines Liganden L .

$$L_xM\text{-}L + ROSO_2H \longrightarrow L_xM\text{-}SO_2OR + HL$$

Obwohl Palladiumalkoxyverbindungen als Zwischenprodukte bei durch Palladiumchlorid katalysierten Oxidationsreaktionen postuliert (89-91) und Platinalkoxyverbindungen in einigen Fällen als stabile Substanzen isoliert werden konnten (83), kann selbst die Umsetzung eines Platinalkoxykomplexes mit SO_2 und Methanol zum Methylsulfitokomplex (83) nicht als sicherer Nachweis der Insertion von SO_2 in die Pt-O-Bindung gewertet werden, da das Methylsulfitanion gleichfalls in Lösung vorliegt.

Andererseits ist der Nachweis einer Ligandensubstitution durch Umsetzung von $NaSO_2OC_2H_5$ mit $[Fe(\eta^5\ C_5H_5)(CO)_2(OH_2)]BF_4$ in Phenol bereits gelungen (92).

$$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(OH_2)]BF_4 + NaSO_2OC_2H_5 \longrightarrow Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(SO_2OC_2H_5)(CO)_2 + NaBF_4 + H_2O$$

Dies läßt vermuten, daß es sich bei den älteren Arbeiten von

ROS et al. (15) sowie WERNER et al. (13), welche Methylsulfitoverbindungen des Platin(II) und Palladium(II) aus den korrespondierenden Acetato- und Isocyanatoverbindungen darstellen, nicht um Insertionsreaktionen des Schwefeldioxids in die Metall-Sauerstoff-Bindung, sondern ebenfalls - wie bereits formuliert (III. 2. 2. 2.) - um Ligandenaustauschreaktionen handelt.

Die Frage, welcher Mechanismus im jeweiligen Einzelfall den Verlauf der Reaktion bestimmt, ist also noch nicht abschließend geklärt, insbesondere da POFFENBERGER und WOJCICKI (92) auch über die Synthese eines Methylsulfitokomplexes durch Reaktion von koordiniertem Schwefeldioxid mit Methanol nach

$$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2(SO_2)]\,BF_4 + CH_3OH \longrightarrow Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(SO_2OCH_3)(CO)_2 + HBF_4$$

berichten.

III. 2. 3. Cis-trans-Isomerie in Bis(triphenylphosphan)platin(II)-verbindungen

Zur Festlegung der Geometrie in quadratisch planaren Bis(triphenylphosphan)platin(II) Komplexen existieren mehrere spektroskopische Möglichkeiten:

1) In Dihalogenoverbindungen $PtX_2(PR_3)_2$ (X = Cl, Br, I) erfolgt die Zuordnung anhand der Zahl der beobachteten Metall-Halogen-Valenzschwingungen (76d, 93).

2) Ebenso können die Platin-Phosphor-Valenzschwingungen zur Geometriezuordnung benutzt werden; ihre Lage wird jedoch von mehreren Autoren unterschiedlich angegeben (93-96). Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Schwingungen in Übereinstimmung mit MASTIN (93) im Bereich 160-200 cm^{-1} zugeordnet. Ausschlaggebend war die gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen an Pd(II)-PPh_3- und Ni(II)-PPh_3-Komplexen (97). Cis-Verbindungen $PtX_2(PPh_3)_2$ zeigen zwei Banden im Bereich 170-195 cm^{-1}, trans-Verbindungen erwartungsgemäß eine Bande im Bereich 165-175 cm^{-1}, welche im Infrarotspektrum schwach und im Ramanspektrum stark erscheinen.

3) Empirische Untersuchungen (93) zeigten, daß eine Bande bei 550±5 cm^{-1}, welche sowohl im Infrarot- als auch im Ramanspektrum auftritt, zur Bestimmung der Komplexgeometrie benutzt werden kann. Die Zuordnung der Bande ist unsicher. Es könnte sich um die schwache, infrarotaktive 540 cm^{-1} Bande des freien Triphenylphosphans handeln, welche dem ersten Oberton der asymmetrischen PC_3-Deformationsschwingung zugeordnet wurde (98) und bei Komplexierung um 10 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben wird.
In den Infrarotspektren der cis-Verbindungen erscheint diese Bande im Vergleich zu Ligandschwingungen bei ca. 500 cm^{-1} und 420-500 cm^{-1} schwach, hingegen bei trans-Verbindungen stark. In den Ramanspektren sind die Intensitätsverhältnisse verglichen mit einer Bande bei ca. 620 cm^{-1} entgegengesetzt. Eigene Untersuchungen zeigten, daß im Ramanspektrum von cis-

$PtCl_2(PPh_3)_2$ eine Aufspaltung in zwei schwache Banden bei 555 cm^{-1} und 535 cm^{-1} eintritt.

Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Bis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexe wurden nach diesen Kriterien geometrisch klassifiziert.

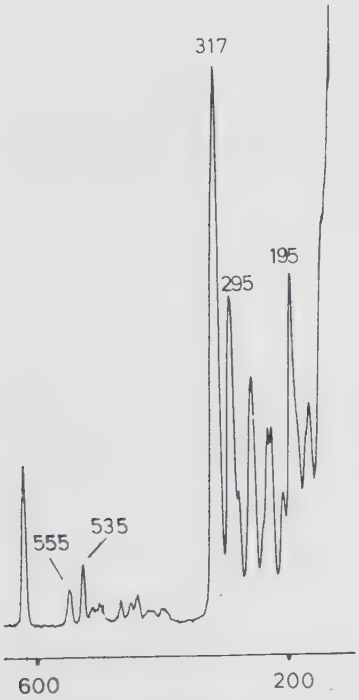


Abb. III. 2. 3. 1

Das Ramanspektrum von cis $PtCl_2(PPh_3)_2$

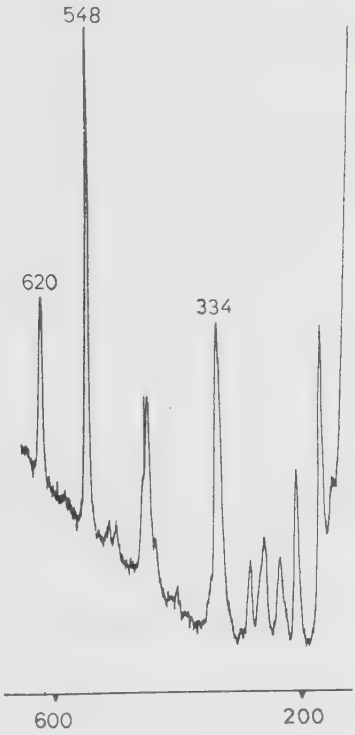


Abb. III. 2. 3. 2.

Das Ramanspektrum von trans $PtCl_2(PPh_3)_2$

III. 2. 4. Das System $PtCl_2$-SO_2-ROH / PPh_3

Das System "$PtCl_2$-SO_2-ROH" wurde erstmals von ROS et al. beschrieben (15) (vgl. III. 2. 2. 1.). Da bisher nur zwei Vertreter des Typs trans-$PtCl(SO_2OR)L_2$ bekannt waren (L = PPh_3, $AsPh_3$, R = CH_3), schien eine Ausweitung des Systems auf höhere Alkohole und Variation der Liganden L lohnend.
Zu erwarten waren Aussagen über:

a) die Reaktivität der Alkyl- und Arylsulfitionen SO_2OR^-,
b) ihren trans-Einfluß (welcher im Fall der Neutralkomplexe trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ anhand der Pt-Cl-Valenzschwingungsfrequenz abgeschätzt werden kann (4)),
c) die Lage des Gleichgewichts (vgl. III. 2. 1.)

$$SO_2 + ROH \longrightarrow SO_2OR^- + H^+$$

d) die Lage der S-O-Valenzschwingung, da diese bei einer Vergrösserung der an der Schwingung beteiligten Masse der Restes R bei tieferen Frequenzen zu erwarten war.

III. 2. 4. 1. Allgemeines

Nach längerem Einleiten von Schwefeldioxid in Alkohole ROH (R = CH_3, C_2H_5, 2-C_3H_7, n-C_5H_{11}, n-C_8H_{17}, $CH_3OC_2H_4$, $C_6H_5CH_2$) und das Diol $HO(CH_2)_2OH$ wird Platin(II)-Chlorid in den gesättigten Lösungen suspendiert. Allgemein gilt, daß die Reaktionszeit (bis zur Herstellung einer klaren Lösung) von ca. drei Tagen für

$R = CH_3$ mit zunehmender Größe von R auf bis zu 18 Tage ansteigt ($R = n\text{-}C_8H_{17}$). Weiterhin hellt sich die klare, gelbe Lösung (für $R = CH_3$) sukzessive auf. Im Fall der voluminöseren Alkohole entstehen schwach gelbe bis farblose Lösungen.
Die mit zunehmender Temperatur abnehmende Löslichkeit von Schwefeldioxid in Alkoholen (99) ließ eine wesentliche thermische Beschleunigung der Reaktion nicht zu. Ebenso ist die Löslichkeit von $PtCl_2$ in allen verwendeten Alkoholen gering. Nach jeweils fünf Wochen abgebrochene Löslichkeitsversuche von $PtCl_2$ in der "SO_2-ROH"-Lösung ($R = CH_3, C_2H_5$) deuten auf eine Obergrenze von ca. 5 mmol $PtCl_2$/l Alkohol hin. Die geplante Untersuchung der Lösungen im Raman-Effekt konnte daher nicht durchgeführt werden, insbesondere bleibt die Lage des postulierten Gleichgewichts

$$2\ PtCl_2 + 2\ SO_2 + 2\ ROH \longrightarrow [Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2]^{2-} + 2\ H^+$$

und die mögliche Beteiligung von Alkoxykomplexen spekulativ. Die Umsetzung der "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen mit überschüssigem Triphenylphosphan lieferte weiße bis gelbe Pulver, welche die Aufnahme von Ramanspektren zuließen. Zur Charakterisierung der Verbindungen dienten die Analysendaten und die Schwingungen der Alkylsulfitgruppen. Die Zuordnung der Geometrie erfolgte nach den in Kapitel III. 2. 3. dargelegten Kriterien.

III. 2. 4. 2. Reaktion in Methanol

In Tab. III. 2. 4. 5. 1. sind die Schwingungsfrequenzen aus den Infrarot- und Ramanspektren der Alkylsulfitoverbindungen

trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ zusammengefaßt. Eine Diskussion der Spektren findet sich in Kap. III. 2. 4. 5.
Es entsteht erwartungsgemäß der bekannte Monoalkylsulfitokomplex trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ (15). Das Infrarotspektrum zeigt die bereits von ROS et al. vermessenen Frequenzwerte für die Methylsulfitgruppe. Nach der Auswertung der Spektren von Natriummethylsulfit und einer Reihe von Alkylsulfitokomplexen (vgl. Tab. III. 2. 4. 6. 1.) (Kap. III. 1. 4.) kann die getroffene Bandenzuordnung bestätigt werden. Leider sind die Ramanbanden der Alkylsulfitgruppen sämtlicher dargestellter Monoalkylsulfitokomplexe auch bei maximaler Verstärkung äußerst intensitätsschwach. Die Aufnahme akzeptabler Ramanspektren gelang erst nach mehrmaliger Umkristallisation für die beiden ersten Glieder der Reihe trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ (R = CH_3, C_2H_5).

Die Lage der Pt-Cl-Valenzschwingung bei 318 cm^{-1} im Infrarot- und 327 cm^{-1} im Ramanspektrum belegt, daß die Methylsulfitgruppe im Vergleich zum Hydrogenbissulfitliganden (27) ($K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$: ν_{as}(Pt Cl): 297 cm^{-1}; ν_s(Pt-Cl): 279 cm^{-1}) über einen schwächeren trans-Einfluß verfügt. Das Ramanspektrum bestätigt durch das Auftreten einer Pt-P-Valenzschwingung und einer starken Bande bei 543 cm^{-1} die bereits vom Infrarotspektrum her bekannte trans-Konfiguration der Triphenylphosphanliganden.

III. 2. 4. 3. Reaktion in Ethanol

Die Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$ wurde analog zur Monomethylsulfitoverbindung durchgeführt. Zusätzlich wird jedoch der Neutralkomplex trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ als Nebenprodukt erhalten. Sein Anteil am Produktgemisch kann durch die Wahl niederer Reaktionstemperaturen drastisch gesenkt werden. Hierzu wird die "$PtCl_2$-SO_2-EtOH"-Lösung auf ca. 172 K abgekühlt und in Ether gelöstes Triphenylphosphan (bei ca. 232 K) zugegeben (dieses Verfahren wurde bei allen weiteren Synthesen mit "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen benutzt). Auch bei raschester Aufarbeitung zeigten Analysendaten und Spektren immer geringe Anteile an trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$, so daß eine Reaktion des Hauptprodukts mit Chloridionen - welche bei der Umsetzung des postulierten Zweikernkomplexes mit Triphenylphosphan entstehen - nach

$$H_2[Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2] + 4\ PPh_3 \longrightarrow 2\ trans\text{-}PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2 + 2\ H^+ + 2\ Cl^-$$

$$trans\text{-}PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2 + Cl^- \longrightarrow trans\text{-}PtCl_2(PPh_3)_2 + SO_2OR^-$$

angenommen werden muß (vgl. III. 2. 6.). Die $SO_2OC_2H_5$-Gruppe ist also leichter substituierbar als ihr Methylanalogon. Die Abtrennung von trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ gelingt durch Waschen der anfallenden Gemische mit Benzol.

III. 2. 4. 4. Reaktion in Isopropanol

Bei der Umsetzung von Triphenylphosphan mit der "$PtCl_2$-SO_2-2-C_3H_7OH"-Lösung wird ein Produktgemisch erhalten, das aus dem erwarteten Alkylsulfitokomplex trans-$PtCl(SO_2OC_3H_7)(PPh_3)_2$ sowie cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ und einem geringen Anteil trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ besteht.

Im Pt-Cl-Valenzschwingungsbereich kann nur vermutet werden, daß die Pt-Cl-Valenzschwingung von $PtCl(SO_2OC_3H_7\text{-}2)(PPh_3)_2$ durch diejenige von cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ (ν(PtCl) = 318 cm^{-1}) verdeckt wird. Eine Zuordnung der Geometrie kann über die 555 cm^{-1}-Bande nicht mehr vorgenommen werden, da ein cis/trans-Gemisch vorliegt. Im Ramanspektrum werden nur die Banden des Alkylsulfitokomplexes - welcher offenbar die besseren Streueigenschaften besitzt - registriert. Eine Bande bei 319 cm^{-1} wird der Pt-Cl-Valenzschwingung zugeordnet. Das Auftreten einer Pt-P-Valenzschwingung bei 171 cm^{-1} und eine starke Bande bei 545 cm^{-1} bestätigen die trans-Konfiguration. Die Entstehung von trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ wird durch eine Pt-Cl-Valenzschwingung im Infrarotspektrum bei 342 cm^{-1} belegt. Die schwach gelbe Farbe des Substanzgemisches unterstützt diese Zuordnung (cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ und trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ sind weiß).

III. 2. 4. 5. Die Schwingungsspektren der trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$-Komplexe (R = CH_3, C_2H_5, 2-C_3H_7)

In den Infrarotspektren der Alkylsulfitokomplexe erscheinen sowohl die Banden der Triphenylphosphanliganden als auch der Al-

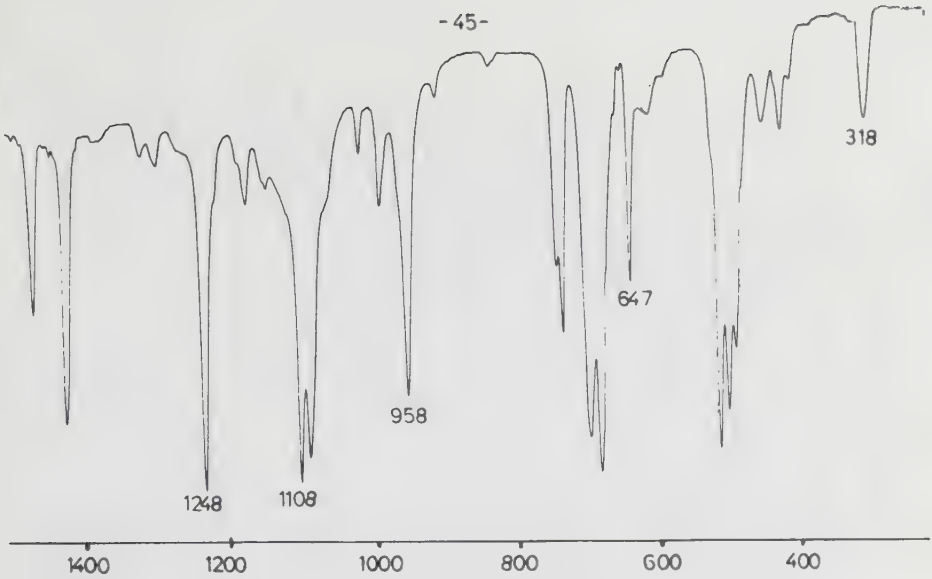


Abb. III. 2. 4. 5. 1. Das Infrarotspektrum von

trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ (CsI-Preßling)

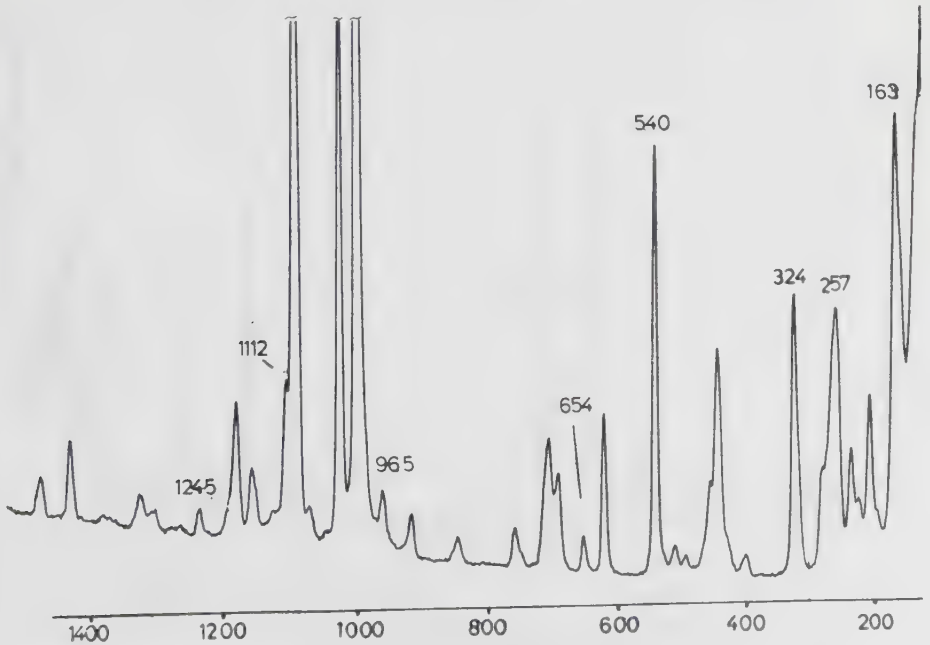


Abb. III. 2. 4. 5. 2. Das Ramanspektrum von

trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$

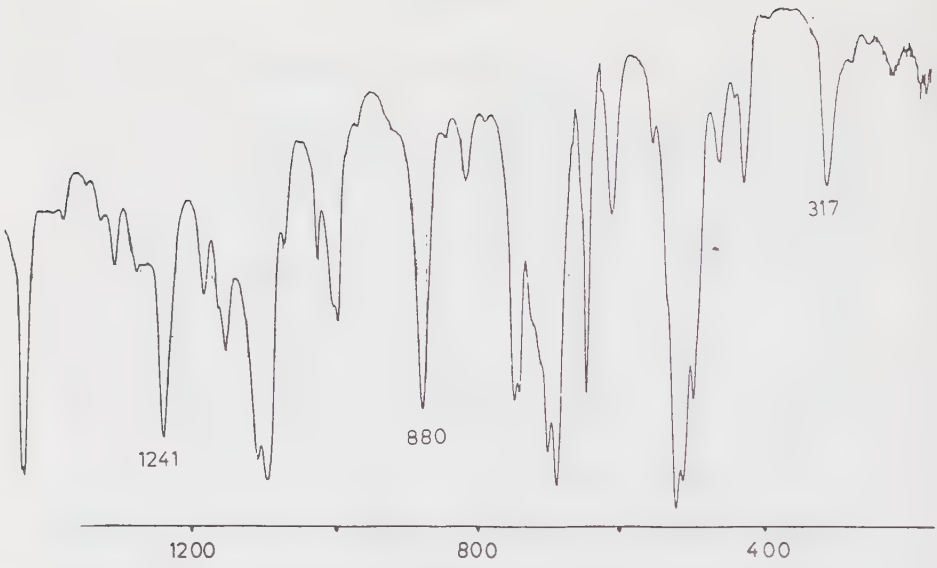


Abb. III. 2. 4. 5. 3. Das Infrarotspektrum von trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$

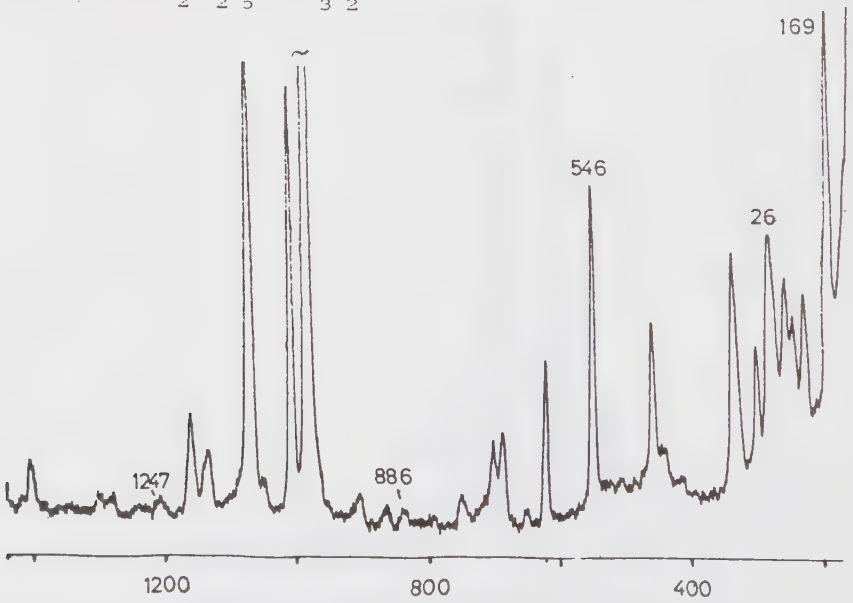


Abb. III. 2. 4. 5. 4. Das Ramanspektrum von trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$

Täb. III. 2. 4. 4. 1. Zuordnung der Frequenzen (cm^{-1}) in den Infrarot- und Ramanspektren von trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$-Komplexen (R = CH_3, C_2H_5, 2-C_3H_7) (ohne Berücksichtigung der Schwingungen der Triphenylphosphanliganden)

Zuordnung	R =CH_3		R = C_2H_5		R = 2-C_3H_7	
	R	IR	R	IR	R	IR
$\nu_{as}(SO_2)$	1245 vw	1248 vs	1247 vw	1241 vs	a)	1238 m
$\nu_s(SO_2)$	1112 vw	1108 vs	b)	1110 vs	a)	1117 m
ν(S-O)	965 vw	958 vs	886 vw	880 s	a)	836 m
$d(SO_2)$	654 vw	647 s	650 vw		a)	
ν(Pt-Cl)	324 s	318 m	320 s	317 m	319 m	317 m
ν(Pt-S)	257 s		262 s		(263) c)	
ν(Pt-P)	163 s		169 s		171 s	
d)	540 vs	550 w	546 vs	550 w	545 vs	550 m

a) zu schwach b) durch Schwingung der Phenylgruppen überlagert c) geringe Intensität; Phosphanschwingung ? d) entspricht der 540 cm^{-1} Bande im freien Triphenylphosphan; Zuordnung ungeklärt

kylsulfitgruppen als scharfe, intensive Banden, während die letzteren in den Ramanspektren nur äußerst schwach auftreten.

Für R = 2-C_3H_7 waren die Schwingungen des Alkylsulfitliganden nicht zu beobachten. Sämtliche Frequenzen der SO_2OR-Gruppe treten in beiden Spektren auf und werden unter Annahme höchstmöglicher C_s-Symmetrie interpretiert.

Im Infrarotspektrum wird die Separierung der SO_2OR-Frequenzen im Bereich $>500\ cm^{-1}$ durch fehlende Überlappung ermöglicht. Zum Vergleich wurden cis- und trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ dargestellt und die Infrarot- und Ramanspektren vermessen. Dabei zeigt sich annähernde Lagekonstanz der Banden der Triphenylphosphanliganden im Frequenzbereich $<400\ cm^{-1}$.

In den Alkylsulfitokomplexen treten im Bereich $>500\ cm^{-1}$ vier zusätzliche starke Banden auf.

<u>$\nu(SO_2)$:</u> Die beiden hochfrequent in den Bereichen 1200-1250 cm^{-1} und 1100-1150 cm^{-1} liegenden Frequenzen werden den Valenzschwingungen der SO_2-Gruppe mit S-O-Doppelbindungen zugeordnet, wobei die asymmetrische SO_2-Valenzschwingung höherfrequent zu suchen ist.

<u>$d(SO_2O^*)$</u>: Von den verbleibenden zwei starken Banden verhält sich die tieferfrequente bei ca. 650 cm^{-1} wenig sensitiv auf Veränderungen des Alkylrestes. Lage und Intensität sprechen dafür, sie der SO_2O^*-Deformationsschwingung zuzuordnen. (Die ν(S-O) sollte auf eine Veränderung des Alkylrestes mit einer deutlichen Frequenzänderung reagieren und ist höherfrequent zu erwarten).

<u>ν(S-O) und ν(C-O):</u> Die Lage der S-O-Valenzschwingung muß in Verbindung mit der C-O-Valenzschwingung betrachtet werden, da aufgrund ähnlicher Massenverhältnisse eine Schwingungskoppelung in

Frage kommt.

Die im Infrarotspektrum starken, im Ramanspektrum schwachen Banden der Alkylsulfitoverbindungen trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ (R = CH_3: ν = 965 cm^{-1}; R = C_2H_5: ν = 880 cm^{-1}; R = C_3H_7-2: ν = 836 cm^{-1}) erfüllen die geforderte Frequenzverschiebung nach niederen Wellenzahlen bei zunehmender Masse der Alkylgruppe. Da diese Bedingung auch für die C-O-Valenzschwingung gültig sein kann, muß weiteres Vergleichsmaterial einbezogen werden.

In der bekannten Literatur wurden die fraglichen Schwingungsfrequenzen bisher häufiger - ohne Diskussion - der S-O-Valenzschwingung zugeordnet (vgl. Tab. III. 2. 4. 6. 1.). Im anderen Fall wurde davon ausgegangen, daß die auf Veränderung des Alkylrestes sensible Bande der ν(C-O) entspricht und beide Schwingungen in Form starker Absorptionen sichtbar werden. Dies führte zu dem Dilemma, daß die ν(S-O) - mangels weiterer starker Banden - bei sehr niedrigen Wellenzahlen (ca. 630-660 cm^{-1}) angesetzt wurde, d.h. im Frequenzbereich der SO_2-Deformationsschwingungen, welche in den angegebenen Veröffentlichungen nicht erwähnt wurden. Einwände gegen diese Art der Zuordnung werden anhand eines Beispiels besprochen:

a) Die Frequenz für die "S-O-Valenzschwingung" (92) in den Alkylsulfitokomplexen $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(SO_2OR)(CO)_2$ erfährt keine kontinuierliche Abnahme, sondern steigt von 636 cm^{-1} (R = CH_3) auf 640 cm^{-1} (R = C_3H_7-2) um dann mit 634 cm^{-1} (R = C_8H_{17}) unter den Wert der Methylsulfitoverbindung zu sinken.

b) Der geringe Frequenzunterschied spricht gegen eine Beteiligung von Alkylgruppen verschiedener Massen an der Schwingung. Aus heutiger Sicht müssen die genannten Banden der SO_2-Deformationsschwingung zugeordnet werden.

Da im Infrarotspektrum der Alkylsulfitokomplexe hochfrequent nur eine starke Bande verbleibt, muß daher entweder die S-O- oder die C-O-Valenzschwingung mit geringer Intensität auftreten.

Allgemein ist die etwa mittelstarke Infrarot-Bande der C-O-Einfachbindung nur in unkomplizierten Spektren organischer Verbindungen (z.B. Alkohole) von diagnostischem Wert. Während die noch nicht zugeordnete Bande der Alkylsulfitokomplexe bei Vergrößerung der aliphatischen Gruppe eine Verschiebung zu tiefen Frequenzen erleidet, ergibt sich in aliphatischen Alkoholen eine gegenläufige Tendenz zur hochfrequenten Verschiebung (82) der ν(C-O) beim Übergang von primären (ca. 1055 cm^{-1}) über sekundäre (ca. 1110 cm^{-1}) zu tertiären Alkoholen (1175 cm^{-1}).
Aliphatische Ether zeigen eine breite C-O-Valenzschwingungsabsorption bei ca. 1110 cm^{-1}, welche sich bei Variation der Alkylgruppen nur unwesentlich ändert (82).
Nach diesen Daten ist eine Zuordnung der C-O Valenzschwingung unterhalb ca. 900 cm^{-1} nicht vertretbar; die auf Vergrößerung des Alkylrestes sensitive Bande entspricht daher der S-O-Valenzschwingung. Die C-O-Valenzschwingung wird in den Spektren der Komplexe trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ nicht sichtbar.

Dieses Charakteristikum der S-O-Valenzschwingung eröffnet Ver-

gleichsmöglichkeiten mit den im Arbeitskreis BREITINGER spektroskopisch untersuchten Verbindungen cis-$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ und $K_2[Pt(SO_3)_2]$ (27). In cis-$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ (6) sind zwei Sulfitgruppen über eine starke O-H-O-Brücke verbunden, was - vergleichbar zu den Alkylsulfitokomplexen - zu einer Aufspaltung der Frequenzen in Schwingungen der S-O-Einfachbindung (ν(S-O) = 968 cm^{-1}) und eher doppelt gebundener O-Atome führt. Die Struktur von $K_2[Pt(SO_3)_2]$ ist zwar noch nicht bekannt, die starke Ähnlichkeit der Schwingungsspektren mit denjenigen der strukturell aufgeklärten, analogen Palladiumverbindung $K_2[Pd(SO_3)_2] \cdot H_2O$ (7) deutet auf ein ähnliches Verknüpfungsprinzip der Sulfitgruppen hin. In $K_2[Pd(SO_3)_2] \cdot H_2O$ entstehen S-O-Einfachbindungen durch Koordination zweier S-gebundener Sulfitliganden über jeweils ein freies O-Atom an das nächste Palladiumatom. Insgesamt ergibt sich für $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$, $K_2[Pt(SO_3)_2]$ und trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ ein kleiner Frequenzbereich für die S-O-Valenzschwingung. Dies wird durch unterschiedliche Koppelungen mit anderen Schwingungen erklärt. Wird der Hydrogensulfitligand als einfachster Alkylsulfitligand mit der geringsten Masse betrachtet, ergibt sich in Fortsetzung der Serie ein höherer Frequenzwert als in der Methylsulfitgruppe. Durch die H-Brücke wird eine Koppelung der S-O-Valenzschwingung mit Schwingungen der zweiten Sulfitgruppe und damit Frequenzerniedrigung ermöglicht.

Die relativ hohe Frequenz in $K_2[Pt(SO_3)_2]$ (vgl. trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$) wird durch die geringere Beeinflußung der Bindungsstärke der S-O-Bindung bei O-Koordination am Platin erklärt.

Bei der Überprüfung älterer Literatur stellte sich heraus, daß die Zuordnung der S-O-Schwingung in einigen Fällen geändert wurde bzw. geändert werden sollte (75, 79 und dort zitierte Literatur). SIMON und KRIEGSMANN (75) interpretierten die Ramanspektren der Alkyl- und Dialkylsulfite und verwandter Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der Lage der S-O-Valenzschwingung. Es ergab sich ein Frequenzbereich von 739-671 cm^{-1} (671 cm^{-1} in $NaSO_2OCH_3$).
Innerhalb der einzelnen Klassen wurde weitgehende Unabhängigkeit von der Masse des Alkylrestes gefunden. Später aufgenommene Infrarotspektren zeigen die S-O-Valenzschwingungen als auf Massenveränderungen stark ansprechende Banden mit großen Frequenzbereichen (organische Sulfate: 1055-770 cm^{-1}; Dialkylsulfite und Sulfonatester: 1000-770 cm^{-1} (82); Natriummethylsulfit: 972 cm^{-1} (diese Arbeit)). Die von SIMON und KRIEGSMANN angegebenen Frequenzen entsprechen damit den SO_2 Deformationsschwingungen. Die ν(S-O) tritt offenbar in den Infrarotspektren der genannten Verbindungen stark, in den Ramanspektren schwach auf.

Die Deformationsschwingungen der Alkylsulfitliganden wurden wegen Überlappung mit Banden der Triphenylphosphanliganden nicht beobachtet.

ν(Pt-S), ν(Pt-Cl) und ν(Pt-P): Zwischen 80-350 cm^{-1} zeigen die Ramanspektren der Alkylsulfitokomplexe im Bereich der Triphenylphosphanschwingungen große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$. Alle Pt-P-, Pt-Cl- und Pt-S-Valenzschwingungen treten aus Symmetriegründen als jeweils eine, intensive

Bande auf. Die Pt-P-Valenzschwingungen sind bei 163 cm^{-1} (R = CH_3) und 169 cm^{-1} (R = C_2H_5) zuzuordnen (v(Pt-P) in trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$: 166 cm^{-1} (93)). Das gleiche gilt für die Pt-Cl-Valenzschwingungen bei 324, 320 und 318 cm^{-1} (R = 2-C_3H_7) (im Infrarotspektrum bei 318, 317 und 317 cm^{-1}).

Die Lage der Pt-S-Valenzschwingung bereitete gewisse Schwierigkeiten, da sie mit Schwingungen der Triphenylphosphanliganden überlappt. Diese liegen in trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ bei 280 w, 257 m, 231 w und 205 m cm^{-1} und finden sich in den Ramanspektren der Alkylsulfitokomplexe erwartungsgemäß hochfrequent verschoben (es wird eine Aufspaltung der Bande bei 231 cm^{-1} in zwei Banden bei 235 und 223 cm^{-1} - welche ebenfalls in cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ auftritt - registriert). Aus Intensitätsgründen werden Banden bei 257 cm^{-1} (R = CH_3) und 262 cm^{-1} (R = C_2H_5) der Pt-S-Valenzschwingung zugeordnet. Im Komplex mit R = 2-C_3H_7 ist die Pt-S-Valenzschwingung - bedingt durch die schlechte Qualität des Ramanspektrums - nicht eindeutig festzulegen.

III. 2. 4. 6. Trans-Einfluß in Monoalkylsulfitokomplexen trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$

Es treten folgende Effekte auf:

Die asymmetrische S-O-Valenzschwingung nimmt bei Vergrößerung des Alkylrestes ab, die Verschiebung nach niederen Wellenzahlen ist nicht besonders stark (ca. 10 cm^{-1}).

Die Frequenz der symmetrischen S-O-Valenzschwingung nimmt geringfügig zu. Dabei nimmt die asymmetrische S-O-Valenzschwingung um etwa den Betrag ab, um den die symmetrische S-O-Valenzschwingung

ansteigt. Der Mittelwert nach LEHMANN (36) aus beiden Schwingungen differiert für alle untersuchten R nur um 3 cm^{-1}. Eine wesentliche Beeinflussung von Bindungsgrad und Bindungswinkel in der doppelt gebundenen SO_2-Einheit erfolgt nicht.

Beide gegenläufigen Auswirkungen der Gruppe R können nicht gleichzeitig durch Zunahme der Masse des Liganden erklärt werden. Ebenso kann eine direkte Beziehung zwischen trans-Einfluß und S-O-Schwingungsfrequenz nicht hergestellt werden. Der starke Rückgang in den Frequenzen der S-O-Einfachbindung (bei nur geringen Abweichungen in den Frequenzen der S-O-Doppelbindungen) ist dagegen nicht nur durch elektronische Wechselwirkungen (Bindungsstärken bzw. Bindungsordnungen) zu erklären. Hier muß die Erhöhung der an der Schwingung beteiligten Masse der Alkylgruppe R berücksichtigt werden. Eine Korrelierung zwischen Schwingungsfrequenz und trans-Einfluß wäre möglich, allerdings im Sinne der Theorien über denselben nicht deutbar. (Eine bessere Ladungsübertragung vom Zentralatom auf den Liganden wäre nur durch Erhöhung der Bindungsordnung der S-O-Einfachbindung zu erreichen, müßte also zu einem Frequenzanstieg führen).

Obwohl sich aus den S-O-Valenzschwingungen keine Kriterien für wesentliche elektronische Veränderungen im Alkylsulfitliganden ableiten lassen, ist eine Erhöhung des trans-Einflusses - gemessen an der Frequenz der Pt-Cl-Valenzschwingung - bei Einführung größerer Alkylreste festzustellen. Der Effekt ist nicht drastisch, da die Vergrößerung der Masse des Moleküls ebenfalls einen - geringen - Beitrag dazu leistet.

Eine tatsächliche Erhöhung des trans-Einflusses ist direkt aus dem Anstieg der Pt-S-Valenzfrequenzen (d.h. größere Bindungs-

stärke, bessere Orbitalüberlappung mit resultierender Schwächung der trans-ständigen Bindung) abzuleiten.
Bemerkenswert ist die Abschwächung der Steigerung des trans-Einflusses beim Übergang vom Ethyl- zum Propylrest. Es besteht eine Analogie zur Verringerung der Zunahme des induktiven Effektes (+I-Effekt (105b)) von Alkylgruppen mit zunehmender Kettenlänge. Der elektronenabstoßende Effekt sollte zu einer Erhöhung der Basizität der Alkylsulfitgruppe (besserer σ-Donorfähigkeit) und stabileren Pt-S-Bindungen führen. Falls das Konzept des I-Effektes vollständig anwendbar sein sollte, wäre der maximale trans-Einfluß durch Einbau des tertiär-Butylrestes erreichbar. Es gilt folgende Reihe zunehmenden +I-Effektes:

$$CH_3 < C_2H_5 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$$

Weiterhin sollten sich längerkettige Alkylgruppen ähnlich wie die Isopropylgruppe verhalten.
Zusätzlich könnte der mesomere Effekt (+M-Effekt (105a)) der Alkoxygruppe in direktem Zusammenwirken mit dem +I-Effekt der Alkylgruppe zu einer Erhöhung der Elektronendichte der Pt-S-Bindung führen. Die Reihenfolge des +M-Effektes lautet:

$$OR_2^+ < OR < O^-$$

Damit ist der dem Sulfitliganden unterlegene trans-Einfluß der Alkylsulfitgruppe generell deutbar. Während für den starken trans-Einfluß der Sulfitgruppe (in negativ geladenen Komplexen) die durch Mesomerie stabilisierte, gute π-Rückbindungsfähigkeit

Tab. III. 2. 4. 6. 1. Ausgewählte Frequenzen von Alkylsulfitokomplexen

Kompl.	$\nu_{as}(SO_2)$	$\nu_s(SO_2)$	ν(S-O)	δ(O-S-O)	ν(M-X)	ν(M-S)[a]
1	1248 vs	1108 vs	958 s	647 m	318 m	
2	1245 vs	1110 s	960 s	648 m	321 m	
3	1221 vs	1096 vs	1079 vs			303 s
4	1243 vs	1099 vs	952 vs			314 s
4a[§]	1270	1100	990			306
5	1248 vs	1099 s	990 vs			326 s
	1234 vs					
6	1238 s	1115 s	- [c]	605 w		
7	1270 vs	1110 m	1000 s	595 s		
8	1270 vs	1108 vs	1003 m	596 s		
9	1266 vs	1110 vs	908 s	600 s		
10	1265 vs	1112 s	905 m	599 s		
		1098 s				
11	1264 vs	1110 vs	944 s	598 s		
12	1260 vs	1107 vs	940 s	597 s		
13	1264 vs	1110 s	1005 m	595 s		
14	1195	1060				$\nu(TlO_2)$
	1175	1040, 975				445, 430

a) in KBr vermessen b) verdeckt durch PPh_4^+- oder $AsPh_4^+$-Absorptionen c) keine Angaben: möglicherweise verdeckt durch $\nu(CF_3)$ (1020-980 cm^{-1}) §) keine Angaben über die Geometrie der Verbindung

Fortsetzung Tab. III. 2. 4. 6. 1.

Infrarot-Daten#) der Verbindungen $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(SO_2OR)(CO)_2$

R	$\nu(SO_2)$	$\nu(SO_2)$	$\nu(C\text{-}O)$	(O-S-O)	Lit.
CH_3	1214 s	1095 s	971 s	636 s	92
C_2H_5	1214 s	1088 s	971 s		92
C_3H_7-1	1211 s	1087 s	973 m		92
C_3H_7-2	1211 s	1112 s	918 s	640 s	92
C_8H_{17}-2	1212 s	1088 s	966 m	634 s	92

#) Zuordnung nach (92)

	Komplex	Lit.
1	$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$	15
2	$PtCl(SO_2OCH_3)(AsPh_3)_2$)	15
3	$Pt(CO_2CH_3)(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$	13
4	$Pt(SO_2OCH_3)_2(PPh_3)_2$	13
4a	$Pt(SO_2OCH_3)_2(PPh_3)_2$	14
5	$Pt(SO_2OCH_3)_2(Et_3P)_2$	13
6	$Pt(CF_3)(SO_2OCH_3)(Ph_2PCH{=}CHPPh_2)$	83
7	$[PdCl_2(SO_2OCH_3)]_2(PPh_4)_2$	15
8	$[PdCl_2(SO_2OCH_3)]_2(AsPh_4)_2$	15
9	$[PdCl_2(SO_2OC_2H_5)]_2(PPh_4)_2$	15
10	$[PdCl_2(SO_2OC_2H_5)]_2(AsPh_4)_2$	15
11	$[PdCl_2(SO_2O\text{-}n\text{-}C_3H_7)]_2(PPh_4)_2$	15
12	$[PdCl_2(SO_2O\text{-}n\text{-}C_3H_7)]_2(AsPh_4)_2$	15
13	$[PdBr_2(SO_2OCH_3)]_2(PPh_4)_2$	15
14	$Tl(CH_3)_2(OS(O)OC_2H_5)$	37

verantwortlich gemacht werden kann, wirkt die Reduzierung der O^--Einheiten mesomeriehemmend. Dies führt zu einem geringeren trans-Einfluß der Alkylsulfitliganden.
Unterschiede im elektronisch weniger wirksamen +I-Effekt (kurze Reichweite) der Alkylgruppen sind für den - offenbar nur in engen Grenzen - variablen trans-Einfluß der Alkylsulfitliganden verantwortlich.

III. 2. 4. 7. Reaktion in Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, n-Pentanol, n-Oktanol und Benzylalkohol

Das Reaktionsverhalten primärer, aliphatischer Alkohole gegenüber Platin(II)-Chlorid und Schwefeldioxid wurde bis zur Kettenlänge C_8 untersucht. Zusätzlich wurde die Reaktivität von Ethylenglykol und Benzylalkohol überprüft. Im Fall des Ethylenglykolmonomethylethers $CH_3OCH_2CH_2OH$ waren Erkenntnisse über den Einfluß eines elektronenziehenden Substituenten zu erwarten.
Im System "$PtCl_2$-SO_2-$HOCH_2CH_2OH$" ist die Entstehung einer klaren Lösung ein Indiz dafür, daß der postulierte Zweikernkomplex $[Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2]^{2-}$, welcher hier - durch den zweizähnigen Alkylsulfitliganden $O_2SOCH_2CH_2OSO_2^{2-}$ verbrückt - in polymerer Form vorliegen sollte, nicht gebildet wird. Andererseits ist die Entstehung von cis-$[PtCl_2(SO_2OCH_2-)_2]^{2-}$ und des über Chlor verbrückten Zweikernkomplexes $H_2[Pt_2Cl_4(SO_2OCH_2CH_2OSO_2)_2]$ nicht ausgeschlossen. Durch Zugabe sperriger Kationen wie $N(CH_3)_4^+$ und PPh_4^+ läßt sich jedoch keine Fällung erzielen. Bei vorsichtigem Einengen der Lösungen findet Zersetzung zu nicht näher untersuchten, braunen Substanzen statt.

Nach Auswertung der Spektren und Analysendaten aller mit Triphenylphosphan aus den "$PtCl_2 \cdot SO_2$-ROH"-Lösungen erhaltenen Produkte steht fest, daß es nur im Fall der drei niederen Alkohole (R = CH_3, C_2H_5, 2-C_3H_7) gelungen war, die korrespondierenden Monoalkylsulfitokomplexe darzustellen (Tab. III. 2. 4. 7.). Alle verwendeten höheren Alkohole, Ethylenglykol und Benzylalkohol liefern entweder cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ oder trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ bzw. im Fall R = $CH_3OCH_2CH_2$ Gemische aus beiden Isomeren. Die Einhaltung tiefer Temperaturen verändert die Produktzusammensetzung nicht merklich.

Tab. III. 2. 4. 7. Reaktionsprodukte der "$PtCl_2 \cdot SO_2$-ROH"-Lösung mit überschüssigem Triphenylphosphan

R	Produkte	
CH_3	trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$	
C_2H_5	trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$	trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$
2-C_3H_7	trans-$PtCl(SO_2OC_3H_7)(PPh_3)_2$	cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$
		trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$
$CH_3(CH_2)_4$	trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$	
$HO(CH_2)_2$		cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$
$CH_3O(CH_2)_2$	trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$	cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$
$CH_3(CH_2)_7$		cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$
$C_6H_5CH_2$		cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$

Im nächsten Kapitel werden Gründe für die abgestufte Reaktivität der Alkohole diskutiert. Die große Zahl untersuchter Alkohole läßt Aussagen über den wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus der Bildung von Alkylsulfitokomplexen des Platin(II) zu.

III. 2. 4. 8. Diskussion

Die bisher besprochenen Umsetzungen von Platin(II)-chlorid mit Schwefeldioxid in aliphatischen bzw. arylierten Alkoholen und Diolen verschiedener Kettenlänge und Struktur werfen mehrere Fragen auf:

a) Die Lage des Gleichgewichts (1) $SO_2 + ROH \longrightarrow SO_2OR^- + H^+$, welches Voraussetzung für das Gleichgewicht (2) ist

$$2\ PtCl_2 + 2\ SO_2OR^- \longrightarrow [Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2]^{2-} \quad (2)$$

b) Reaktionen nach Entstehung der Alkylsulfitokomplexe

c) andere Reaktionswege

Über Gleichgewicht (1) ist bekannt, daß es sich bei zunehmender Größe des Alkylrests R auf die Seite der Edukte verlagert. Dies dürfte kaum auf sterische Gründe zurückzuführen sein, da der Angriff des nukleophilen Alkoholsauerstoffatoms am Schwefelatom von SO_2 ungehindert erfolgen kann. Eher sind Faktoren wie abnehmende Säurestärke wie auch die Stabilität der gebildeten Alkoholationen für die bei großen Resten R minimale Reaktivität gegenüber SO_2 verantwortlich. (Ein weiteres Indiz ist die mit zunehmender Ket-

tenlänge abnehmende "Löslichkeit" von SO_2 in Alkoholen (99)). Daraus kann direkt eine verringerte Bildung des Zweikernkomplexes $H_2[Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2]$ abgeleitet werden. Experimentell spricht dafür die stark ansteigende Reaktionszeit und möglicherweise die geringere Farbigkeit der Lösungen.
In der Reihe der verwendeten niederen Alkohole ROH (R = CH_3, C_2H_5, 2-C_3H_7) ist daher die Entstehung der korrespondierenden Alkylsulfitokomplexe trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ via Zweikernkomplex äußerst wahrscheinlich. Für die zusätzliche Bildung von trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ - durch Substitution der Alkylsulfitliganden - können sterische und elektronische Gründe ursächlich sein. Hier ist an erster Stelle der zunehmende Raumbedarf der Alkylsulfitliganden zwischen zwei sperrigen Triphenylphosphangruppen zu nennen. Der mit zunehmender Kettenlänge wachsende trans-Einfluß der höheren Alkylsulfitliganden deutet dagegen eher auf einen kürzeren Pt-S-Abstand und damit größere Stabilität der Pt-S-Bindung (104) hin.

Völlig anders muß die Reaktion im Fall der "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen verlaufen, aus welchen ausschließlich cis- oder trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ bzw. Gemische aus beiden isoliert werden konnten. Die Bildung von cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ in einer nachträglichen Reaktion von Chlorid mit trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ kann ausgeschlossen werden. Daher ist auch die Bildung der Zweikernverbindung $H_2[Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2]$ in Lösung unwahrscheinlich und es muß ein anderer Reaktionsweg angenommen werden. Hier kommen Alkoxy- bzw. Solvatkomplexe der Typen $H_2[PtCl_2(OR)_2]$ und $PtCl_2(ROH)_2$ und über das Sauerstoffatom der Alkoxygruppe verbrückte Spezies in Frage,

welche mit Triphenylphosphan cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ ergeben können.

Für eine Beteiligung von Schwefeldioxid an der Reaktion - insbesondere für eine Insertion in die Platin-Sauerstoff-Bindung - wurden keine Anhaltspunkte gefunden.

Demnach könnten zwei Reaktionswege gleichzeitig beschritten werden. In Methanol und Ethanol verläuft die Synthese wahrscheinlich ausschließlich über den Zweikernkomplex. In Isopropanol muß der zweite Reaktionsweg - durch die Bildung von cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ belegt - bereits beteiligt sein. trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ kann entweder nach Substitution des Alkylsulfitliganden durch Chlorid oder durch Umlagerung von cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ entstehen.
Ähnliches gilt für den Ethylenglykolmonomethylether. Eine Beteiligung der Zweikernspezies setzt allerdings die anschließende, vollständige Substitution des Alkylsulfitliganden durch Chlorid voraus. Die Entstehung von cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ beweist, daß die Einführung der elektronenziehenden Methoxygruppe in den Alkylrest kein brauchbarer Weg zur Stabilisierung der SO_2OR-Gruppe ist.
Damit ist es auch nicht mehr überraschend, daß Ethylenglykol im Gegensatz zu Ethanol nicht mehr zur Bildung des korrespondierenden Alkylsulfitokomplexes befähigt ist. Wahrscheinlich liegt das Gleichgewicht

$$HOCH_2CH_2OH + SO_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OSO_2^- + H^+$$

bereits auf der ersten Stufe der Veresterung zu weit links. Da-

für spricht auch die leichte Zersetzbarkeit der mit PPh_4^+ oder $N(CH_3)_4^+$ versetzten "$PtCl_2$-SO_2-$HOCH_2CH_2OH$"-Lösungen, welche eher auf die Bildung von Alkoxykomplexen schließen läßt. Sterische Gründe können für die fehlende Bildung des Alkylsulfitokomplexes nicht maßgeblich sein, da die Verbindung trans-$PtCl(SO_2OC_3H_7\text{-}2)(PPh_3)_2$ mit der räumlich anspruchsvolleren Isopropylgruppe darstellbar ist. Die ausschließliche Isolierung von cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ deutet auf die alleinige Benutzung des zweiten Reaktionsweges hin.

Überraschend ist vor diesem Hintergrund die ebenfalls ausschließliche Synthese von trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ in n-Pentanol. Bei einem Alkohol der Kettenlänge C_5 ist nach den bisherigen Ergebnissen keine Beteiligung von Schwefeldioxid am Reaktionsablauf zu erwarten. trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ kann daher nur aus den postulierten Alkoxy- bzw. Solvatkomplexen nach Reaktionsweg zwei entstanden sein. Welche Faktoren für die Isolierung von cis- und trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ bzw. Gemischen aus beiden verantwortlich sind, geht aus den gesammelten Daten nicht hervor. Die naheliegende Erklärung, daß die mit zunehmender Kettenlänge abnehmende Polarität der Alkohole für den zunehmenden Anteil der unpolaren trans-Verbindung ursächlich ist, muß nach dem Ergebnis der Umsetzung mit Oktanol wegfallen.

Der längste verwendete, unverzweigte Alkohol n-Oktanol liefert ausschließlich die polare Verbindung cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$. Das gleiche Produkt wird auch bei der Umsetzung der "$PtCl_2$-SO_2-$C_6H_5CH_2OH$"-Lösung mit Triphenylphosphan erhalten, d.h. die Synthese des korrespondierenden Benzylsulfitokomplexes ist auf die

sem Wege nicht möglich. Daraus folgert, daß die Arylierung im Benzylalkohol die Veresterung mit Schwefeldioxid im Vergleich zu Methanol nicht begünstigt.

Die verbleibende Möglichkeit, daß in den wenig oder nicht veresterten Alkoholen eine cis/trans-Isomerisierung abläuft, welche bei ihrer normalerweise geringen Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur von den verlängerten Reaktionszeiten profitieren würde, muß ebenfalls ausscheiden. Keines der Reaktionsprodukte ist im jeweiligen Alkohol löslich, sondern wird bei Zugabe von in Ether gelöstem Triphenylphosphan zur Reaktionslösung ausgefällt. Daher muß angenommen werden, daß sich in der jeweiligen Ausgangslösung ein Gleichgewicht cis- und trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ liefernder Edukte einstellt, welches für den bestimmten Alkohol charakteristisch ist und bei Zugabe von Triphenylphosphan "eingefroren" wird.

III. 2. 5. Das System $PtCl_2$-SO_2-ROH // phen (R = CH_3, C_2H_5)

Bei der Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin mit der "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösung (R = CH_3, C_2H_5) wird bei tiefer Temperatur keine Substitution der Alkylsulfitliganden beobachtet. Die Zielkomplexe $PtCl(SO_2OR)$phen (R = CH_3, C_2H_5) sind durch Ether in Form hellgelber Pulver ausfällbar. Sie sind in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Dies ermöglichte eine optimale Reinigung und gute Analysenergebnisse.

$$2\ PtCl_2 + 2\ SO_2 + 2\ ROH \longrightarrow\ "H_2[Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2]"$$

$$"H_2[Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2]" + 2\ \text{phen} \longrightarrow 2\ PtCl(SO_2OR)\text{phen} + 2\ H^+ + 2\ Cl^-$$

(R = CH_3; C_2H_5)

III. 2. 5. 1. Die Schwingungsspektren von cis-$PtCl(SO_2OR)$phen (R = CH_3, C_2H_5)

Tab. III. 2. 5. 1. 1. enthält Schwingungsfrequenzen aus den Infrarot- und Ramanspektren von cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$phen und dem Infrarotspektrum von cis-$PtCl(SO_2OC_2H_5)$phen.

Durch den zweizähnigen, starren Chelatliganden 1,10-Phenanthrolin wird die cis-Anordnung der Alkylsulfit- und Chlorliganden erzwungen. Sie zeigt sich in den hohen Frequenzen der Pt-Cl-Valenzschwingungen (ein Alkylsulfitligand in trans-Stellung sollte zu Frequenzerniedrigung führen).
S-O- und $S\text{-}O^*$-Valenzschwingungen dominieren im Bereich 800-

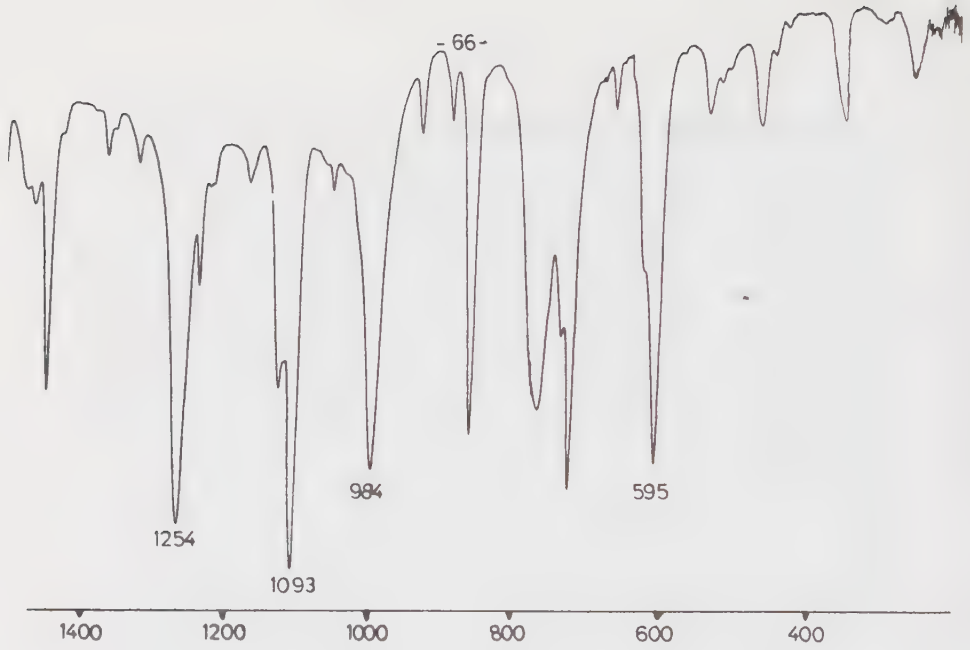


Abb. III. 2. 5. 1. 1. Das Infrarotspektrum von

cis-PtCl(SO_2OCH_3)phen (CsI-Preßling)

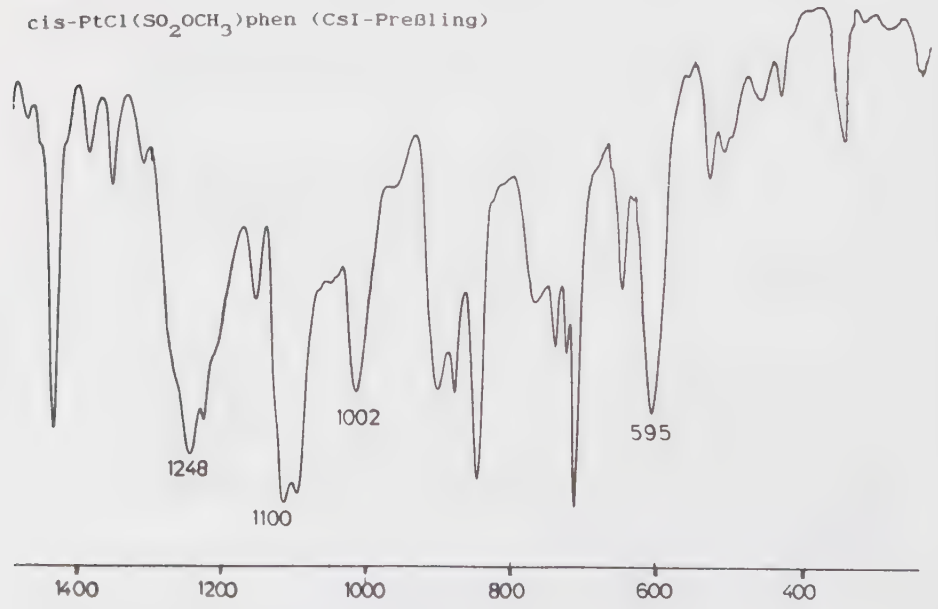


Abb. III. 2. 5. 1. 1. Das Infrarotspektrum von

cis-PtCl($SO_2OC_2H_5$)phen (CsI-Preßling)

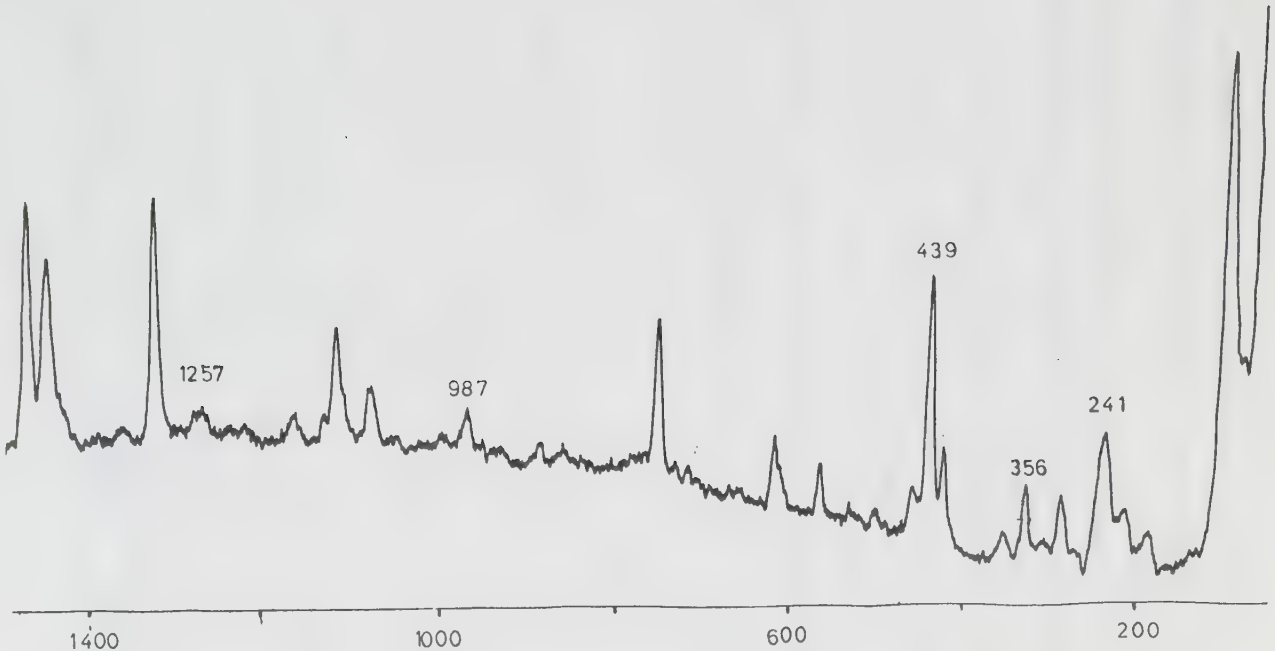


Abb. III. 2. 5. 1. 3. Das Ramanspektrum von cis-PtCl(SO_2OCH_3)phen

1300 cm^{-1} und liegen in den aus den bisherigen Verbindungen bekannten Bereichen. Die Alkylsulfitgruppen sind über Schwefel an Platin gebunden.

Durch ihre bekannte, starke Intensität im Ramanspektrum und Vergleichsmaterial (118,121-123) kann die Pt-N-Valenzschwingung bei 439 cm^{-1} (R = CH_3) zugeordnet werden.

Die Pt-S-Valenzschwingung konnte im Ramanspektrum für R = CH_3 lokalisiert werden.

Tab. III. 2. 5. 1. 1. Frequenzzuordnung für die Alkylsulfitliganden und Platin-Ligand-Schwingungen in $PtCl(SO_2OR)phen$ (R = CH_3, C_2H_5)

R = CH_3		R = C_2H_5	
IR	R	IR	Zuordnung
1254 vs	1257 w	1248 s	$\nu_{as}(SO_2)$
1093 vs		1100 vs	$\nu_s(SO_2)$
984 vs	987 w	1002 s	ν(S-O)
		884 s	
595 vs		595 vs	$d_s(SO_2O^*)$
525 w	529 w	545 vw	$d_{as}(SO_2O^*)$
508 vw		514 w	
436 vw	439 vs	445 vw	ν(Pt-N)
354 m	356 w	339 m	ν(Pt-Cl)
245 w	241 m		ν(Pt-S)

III. 2. 6. Das System $PtCl_2$-SO_2-CH_3OH // Dth (Dth = 1,4-Dithiacyclohexan)

Versuche zur Umsetzung der "$PtCl_2$-SO_2-CH_3OH"-Lösung mit den einzähnigen Thioethern Dimethylsulfid und Monothiacyclohexan (SC_5H_{10}) führten auch bei tiefen Temperaturen nicht zur Isolierung von Alkylsulfitokomplexen. Die anfallenden gelb bis hellgelben Substanzen waren im Fall des Dimethylsulfids wahrscheinlich uneinheitlich (mit unbefriedigenden Analysenergebnissen), im Fall des Monothiacyclohexans bestätigen Infrarotspektrum (ν(Pt-Cl) = 311, 325 cm^{-1}) und sehr gute Analysenergebnisse die Bildung von cis-$PtCl_2(SC_5H_{10})_2$. (Eine Interpretation des Infrarotspektrums ist wegen zahlreicher überlappender Banden nicht möglich, ein Ramanspektrum der klebrigen, hautreizenden Substanz war nicht erhältlich).

Der wesentliche Unterschied dieser Versuche zur Umsetzung mit Triphenylphosphan besteht wahrscheinlich in den unterschiedlichen Löslichkeiten der im ersten Reaktionsschritt - der Spaltung des Zweikernkomplexes $[Pt_2Cl_4(SO_2OCH_3)_2]^{2-}$ durch den eingesetzten Liganden - erwarteten Methylsulfitokomplexe im Methanol-Ether-Gemisch. So wird bei Zugabe der Thioether keine sofortige Fällung erzielt, vielmehr erhält man nach vorsichtigem Einengen der Lösungen gelbe Pulver (bei zwei Ansätzen mit Monothiacyclohexan Öle). Die zeitaufwendige Aufarbeitung begünstigt die Substitution des Methylsulfitliganden durch Chlorid.

Es wurde daher nach Liganden gesucht, welche in Methanol schwerer lösliche, durch Ether ausfällbare Methylsulfitokomplexe bilden. Der Einsatz zweizähniger Liganden wie Dithian (1,4-Dithiacyclohe-

xan = Dth) war aus kinetischen und komplexgeometrischen Überlegungen erstrebenswert. Die erhoffte, schnelle Ausfällung des Methylsulfitokomplexes $PtCl(SO_2OCH_3)Dth$ sollte dessen Verweildauer in Lösung und damit Angreifbarkeit durch Chlorid herabsetzen und zu einem cis-konfigurierten Produkt führen.

Die Umsetzung der "$PtCl_2$-SO_2-CH_3OH"-Lösung mit Dithian zeigte allerdings, daß auch eine schnelle Ausfällung mit Ether bei Raumtemperatur nicht ausreicht, um eine Substitution des Methylsulfitliganden aus dem in der Reaktionslösung suspendierten Zielkomplex $PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$ zu verhindern. Die Löslichkeit des Substitutionsprodukts führt zu geringer Ausbeute, ermöglicht aber sehr gute Analysenwerte. Hohe Ausbeuten können durch Absenken der Reaktionstemperatur auf ca. 190 K erreicht werden; hier wird offenbar die Geschwindigkeit der Substitution stark reduziert. $PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$ wird in Form eines weißen bis grauweissen Pulvers erhalten, das in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Für den Verlust der koordinierten Methylsulfitgruppe können elektronische Effekte verantwortlich sein, welche in ähnlicher Form für die Bindungsisomerie in Thiocyanatokomplexen diskutiert wurden. BASOLO, BURMEISTER und POE (137) zeigten, daß $Pd(SCN)_2(bipy)_2$ bei tiefen Temperaturen darstellbar ist, aber leicht zur stabilen Form $Pd(NCS)_2(bipy)_2$ isomerisiert. Die Autoren nehmen an, daß die Anwesenheit des Bipyridylliganden den "b-Charakter" nach CHATT des Zentralatoms Palladium(II) so stark verändert, daß nun die "härtere Base" NCS bevorzugt wird. Falls

der verwendete Ligand Dithian einen ähnlichen Einfluß besitzen sollte, würde dies zu einer Abnahme der Stabilität der Pt-S-Bindung führen und die erfolgte Bildung der Pt-Cl-Bindung erklären. Andererseits müßte Dithian wegen seines bezüglich des Methylsultoliganden geringeren trans-Effektes bevorzugt substituiert werden.
Bemerkenswert ist, daß sich der Methylsulfitligand in dieser Hinsicht ähnlich wie eine Phenylsulfinatgruppe verhält. Aus $Pd(PhSO_2)_2(Piperidin)_2$ bildet sich mit Chlorid $PdCl(PhSO_2)(Piperidin)_2$ (139).

Die cis-Konfiguration von $PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$ wird aus der Lage der ν(Pt-Cl)-Schwingung und der Konfiguration der Produkte aus den Umsetzungen mit Halogenidionen (III. 2. 6. 2.) abgeleitet.

III. 2. 6. 1. Das Infrarotspektrum von cis-$PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$

Ein Ramanspektrum war nicht erhältlich. Tab. III. 2. 6. 1. 1. enthält die Frequenzzuordnungen für den Molekülteil $ClPtSO_2OCH_3$ des in Nujol (bzw. in überlappenden Bereichen als CsBr-Preßling) aufgenommenen Infrarotspektrums. Die Unlöslichkeit der Substanz in allen gängigen Lösungsmitteln verhinderte die Aufnahme des ^1H-NMR-Spektrums.

Im Frequenzbereich unterhalb 1400 cm^{-1} dominieren die Absorptionen des Methylsulfitliganden. Im Vergleich zu den Monoalkylsulfitokomplexen $trans\text{-}PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ (vgl. III. 2. 4. 5.) erscheinen die SO-Valenzschwingungen der formal doppelt und einfach

gebundenen Sauerstoffatome verbreitert, andererseits sind sie durch ihre Intensität und wenig veränderte Frequenz einfach zuzuordnen.

Sieht man vom frequenzerniedrigenden Einfluß der Massen der an der Schwingung beteiligten Atome in trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ (ν(S-O): 958 cm^{-1}) und trans-$Pt(SO_2OCH_3)_2(PPh_3)_2$ (ν(S-O): 990 cm^{-1}) (13) im Vergleich zu cis-$PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$ (ν(S-O): 988 cm^{-1}) ab, so verbleiben Frequenzunterschiede bis zu 30 cm^{-1} für die S-O-Valenzschwingung.

Dies kann durch den trans-Einfluß des diagonal zur Methylsulfitgruppe stehenden Liganden und den σ-induktiven Effekt der Methylgruppe erklärt werden.

Die Frequenz der S-O-Valenzschwingung steigt in der nachstehenden Reihe von links nach rechts (aufgeführt sind die jeweils zur Methylsulfitgruppe trans-ständigen Liganden):

$$Cl < Dth < SO_2OCH_3$$

Wesentlich ist, daß der trans-Einfluß in vergleichbarer Weise zunimmt (ein Vergleich zwischen Dithian- und Methylsulfitligand findet sich in Kap. III. 2. 6. 3.). Dies führt zu einer Verlängerung und damit Schwächung der Pt-S-Bindungen. Der +I-Effekt der Methylgruppe auf das Zentralatom wird zugunsten der S-O-Einfachbindung vermindert und führt zu unterschiedlichen Doppelbindungsanteilen und damit Valenzfrequenzen.

Bei ähnlichen Systemen kann die Lage der S-O-Valenzschwingung daher direkt als Maß für den trans-Einfluß des gegenüberstehenden Liganden benutzt werden.

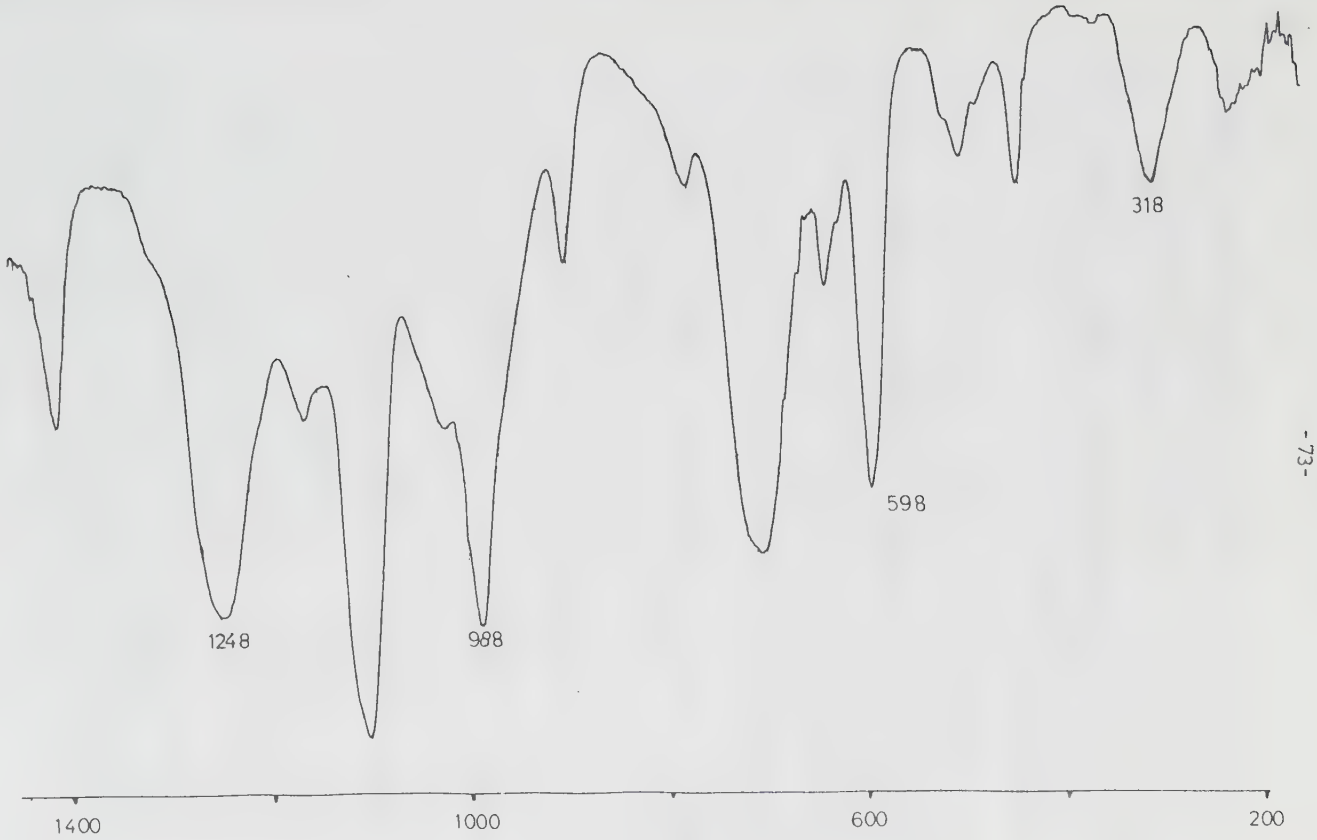


Abb. III. 2. 6. 1. 1. Das Infrarotspektrum von cis-$PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$

SO_2O^*- (O^* = OCH_3) und S-O-C-Deformationsschwingungen wurden in Analogie zu den Spektren der Bis(alkylsulfito)platinate(II) $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5) zugeordnet. Die formale Doppelbindung zu den terminalen Sauerstoffen führt im Vergleich zu Sulfitokomplexen zu einer hochfrequenten Verschiebung der Deformationsschwingungen.

Im Bereich 350-200 cm^{-1} ist eine eindeutige Frequenzzuordnung durch mögliche Überlappungen mit Ligandschwingungen schwierig. Der schwache trans-Einfluß des Dithianliganden sollte die Frequenz der Pt-Cl-Valenzschwingung erniedrigen (318 cm^{-1}) und die Frequenz der Pt-S-Valenzschwingung erhöhen (278 cm^{-1}).

Tab. III. 2. 6. 1. 1. Frequenzzuordnung für das $ClPtSO_2OCH_3$-Fragment in cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth) (Infrarotspektrum)

	Zuordnung		Zuordnung
2825 w	$\nu(CH_3)$	525 w	d_s(S-O-C)
1428 vs	$\nu_{as}(SO_2)$	510 m	bzw. t(S-O-C)
1102 vs	$\nu_s(SO_2)$	489 vw,sh	
988 vs	ν(S-O)	453 m	
708 vs,b	$d_s(SO_2O^*)$	318 m	ν(Pt-Cl)
643 m		278 vw	ν(Pt-S)
598 s	$d_{as}(SO_2O^*)$		

Ebenso ist aufgrund geringer Bandenintensitäten und der unbekannten Konformation des Dithianliganden eine exakte Frequenzzuordnung nicht möglich. Tab. III. 2. 6. 1. 2. listet ausschließlich Banden auf, welche im Spektrum von $PtCl_2$(Dth) stark, im Spektrum von $PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth) meist schwach erscheinen.

Tab. III. 2. 6. 1. 2. Übereinstimmende Banden des Dithianliganden in den Infrarotspektren von cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth) und $PtCl_2$(Dth)

	Zuordnung		Zuordnung
2992 m	$\nu(CH_2)$	1310 sh	
2939 m		1214 vw	$w(CH_2)$
1452 sh	$d(CH_2)$	1200 vw	
1411 s		332 sh	ν(Pt-S)
1324 sh			

III. 2. 6. 2. Versuche zur Reaktivität des Methylsulfitliganden in cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth)

Das bei der Darstellung von $PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth) anfallende Substitutionsprodukt mit Chloridionen (vgl. III. 2. 6.) ist cis-$PtCl_2$(Dth). Es scheidet sich nach ca. zwei Wochen langsam aus dem Methanol-Ether-Filtrat in Form eines hellgelben Pulvers ab. Bei der Aufnahme von Infrarotspektren von $PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth) als CsBr- bzw. CsI-Preßling wurde die große Reaktivität des Methyl-

sulfit- und des Chlorliganden gegenüber Halogeniden deutlich. Ein Vergleich dieser Aufnahmen mit dem in Nujol registrierten Spektrum ergab fortschreitende Substitution der Methylsulfitgruppe, die im Fall des CsBr-Preßlings über das Anwachsen der Pt-Br-Valenzschwingungsabsorption verfolgt werden konnte. Die nach

$$cis\text{-}PtCl(SO_2OCH_3)(Dth) + 2\ CsX \longrightarrow cis\text{-}PtX_2(Dth) + CsSO_2OCH_3 + CsCl$$

(X = Br, I)

geforderte Bildung von $CsSO_2OCH_3$ läßt sich allerdings durch Bandenüberlappungen im SO-Valenzschwingungsbereich nicht schlüssig belegen.

Durch diese Beobachtungen angeregt, wurden Versuche zur gezielten Synthese der 1,4-Dithiandihalogeno-Komplexe $cis\text{-}PtX_2(Dth)$ (X = Cl, Br, I) durchgeführt.

In Suspensionen von $cis\text{-}PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$ in AX-gesättigtem (A = Na, K, Li; X = Cl, Br, I) Wasser (an Luft) oder Methanol (unter Stickstoff) bilden sich die Zielkomplexe nahezu quantitativ. Farbänderungen von weiß nach gelb zeigen den Fortgang der irreversiblen Reaktionen an und können als optische Endpunktsanzeige benutzt werden.

Aus dem Filtrat der Umsetzung in Wasser mit Kaliummiodid wird Kaliumsulfat isoliert und durch seine Infrarot- und Ramanspektren und Umsetzung zu Bariumsulfat identifiziert. Bemerkenswert ist ebenfalls, daß ein Angriff des Iodids am Methylsulfitliganden - unter Abspaltung von Methyliodid - im Gegensatz zu Amidoschwefelsäureestern (140) nicht beobachtet wird.

$$NH_2SO_2OR + KI \longrightarrow NH_2SO_3K + RI$$

Überraschend ist die Stabilität des Methylsulfitliganden gegenüber Wasser. Während die freie Methylsulfitgruppe (vgl. III. 1. 2.) und Bis(alkylsulfito)platinate $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3; C_2H_5) (vgl. III. 3. 1. 1.) leicht hydrolysierbar sind, wird nach vierstündigem Rühren einer Suspension von $PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$ in Wasser nicht umgesetztes Edukt isoliert.

Durch Einengen des Filtrats der Umsetzung von $PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$ mit Lithiumchlorid in Methanol wird eine weiße Substanz erhalten, welche keinen Kohlenstoff enthält und deren Infrarotspektrum ein Gemisch mehrerer aus Schwefel und Sauerstoff aufgebauter Verbindungen vermuten läßt. Nach Oxidation mit H_2O_2 ist Sulfat nachweisbar.

Die gezeigte Labilität des Chlorliganden in $PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$ gegenüber seinen höheren Homologen X (X = Br, I) konnte auch für $PtCl_2(Dth)$ nachgewiesen werden. Aus $PtBr_2(Dth)$ ist mit Iodidionen $PtI_2(Dth)$ darstellbar.

$$PtCl_2(Dth) \xrightarrow[-\,2\,Cl^-]{2\,Br^-} PtBr_2(Dth) \xrightarrow[-\,2\,Br^-]{2\,I^-} PtI_2(Dth)$$

Die abgebildeten Reaktionen können in wässeriger oder alkoholischer Suspension durchgeführt werden und sind irreversibel.

III. 2. 6. 3. Die Schwingungsspektren von cis-PtX_2(Dth) (X = Cl, Br, I)

Tab. III. 2. 6. 3. 1. zeigt die Schwingungsfrequenzen in den Festkörperschwingungsspektren der Titelsubstanzen.
Die Infrarot- und Ramandaten des eingesetzten 1,4-Dithian stimmen mit den von HENDRA und SADASIVAN (130) bzw. KLABOE (131) gefundenen Werten sehr gut überein. Das Auftreten des Alternativverbots belegt die bekannte zentrosymmetrische Sesselform von kristallinem und gelöstem 1,4-Dithian.
Die Verbindungen PtX_2(Dth) (X = Cl, Br) wurden bereits 1892 von LÖNDAHL (132) hergestellt, die Infrarotspektren wurden 1960 von HENDRA und POWELL (133) vermessen. RICE und WALTON (134) überprüften deren Ergebnisse und registrierten die Ramanspektren (X = Cl, Meßbereich: 0-450 cm^{-1}; X = Br, 0-700 cm^{-1}). Sie finden starke Ähnlichkeit zwischen beiden Verbindungen und können weitere Banden registrieren.
Die vorliegende Arbeit berichtet erstmals über das Infrarot- und Ramanspektrum von PtI_2(Dth). Der Meßbereich für die Spektren von PtX_2(Dth) (X = Cl, Br) wurde vergrößert. Im Gegensatz zu den Spektren des freien Liganden tritt kein Alternativverbot auf. Der komplexierte Ligand ist demnach nicht mehr zentrosymmetrisch. RICE und Walton (134) schließen daraus auf das Vorliegen von Dithian als zweizähniger Chelatligand in der Wannenform, bzw. auf einen Zweikernkomplex $Pt_2X_2(Dth)_2$, der über jeweils ein Schwefelatom der beiden Dithianliganden (dihapto) verbrückt ist.
Die Unlöslichkeit der Dihalogenodithianplatin(II)-Komplexe in allen gängigen Lösungsmitteln läßt aber eher polymere Strukturen

vermuten. Dies wird durch die Bevorzugung der Sesselform gegenüber der Wanne durch Dithian unterstützt und weist auf einen wesentichen Enthalpieunterschied zwischen beiden Formen hin.
Allgemein gilt, daß Chelatliganden ohne fixierte Geometrie intramolekulare Komplexverbindungen bilden, während Chelatliganden mit festgelegter, ungünstiger Geometrie bzw. großen Enthalpieunterschieden zwischen den Stereoisomeren bevorzugt intermolekulare, d.h. polymere Komplexe bilden (141). Dithian ergibt tatsächlich mit HgX_2, CuX_2 (X = Cl, Br) und $AgNO_3$ 1:1 Addukte, deren Spektren auf eine verbrückende Funktion des Liganden schließen lassen (134-136). Für PtX_2(Dth) sind Ringstrukturen vorstellbar, deren Ringspannungen die Zentrosymmetrie des Liganden aufheben und so Anlaß zu Übereinstimmungen zwischen Infrarot- und Ramanspektrum geben. Ebenso können Packungseffekte die Symmetrie von polymerem PtX_2(Dth) erniedrigen.
Die Platin-Halogen-Valenzschwingungen treten als jeweils zwei intensive Banden in Erscheinung und bestätigen die cis-Konfiguration der Verbindungen. Der trans-Einfluß des Dithianliganden ist anhand der Lage der Pt-Cl-Valenzschwingungen in $PtCl_2$(Dth) (318, 334 cm^{-1}) geringer als derjenige der Methylsulfitgruppe ($K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$: 308, 328 cm^{-1}).
Die Pt-S-Schwingung ist nicht eindeutig festzulegen. Es kommen Banden im Bereich um 240 cm^{-1} und zwischen 300 cm^{-1} und 330 cm^{-1} in Betracht. Da die ersteren relativ tieffrequent liegen (und von RICE und WALTON (134) als Ligandschwingungen angesprochen werden) ist eine hochfrequente Zuordnung vertretbar.
In den Spektren von cis-$PtCl_2$(Dth) wird dieser Bereich durch Pt-Cl-Valenzschwingungen verdeckt. Auch bei zehnfacher Abszissen-

spreizung des Infrarotspektrums und fünffacher Abszissenspreizung des Ramanspektrums konnte die Pt-S-Valenzschwingung nicht separiert werden. Die fraglichen Banden erfüllen allerdings die aufgrund der Erhöhung des trans-Einflusses zu fordernde Frequenzerniedrigung beim Austausch von Bromid gegen Iodid. Der Betrag der Frequenzerniedrigung von 15 cm^{-1} übersteigt die bei den meisten Ligandmoden registrierten Verschiebungen zu niedrigeren Wellenzahlen bei weitem.

Ohne Strukturbestimmungen können durch Vergleichsmaterial nur noch die C-S-Valenzschwingungen zwischen 593 und 695 cm^{-1} zugeordnet werden.

Im Ramanspektrum von $PtBr_2$(Dth) findet sich eine mittelstarke Bande bei 237 cm^{-1}, welche in den anderen Spektren nicht vorkommt. Sie muß als Indiz für unterschiedliche Deformationsschwingungen der Ringbindungen und damit verschiedene Winkel und Abstände C-C-S bzw. C-S-C gewertet werden. In PtI_2(Dth) zeigt das Infrarotspektrum mit C-S-Frequenzen von 593 cm^{-1}, 645 cm^{-1} und 695 cm^{-1} starke Abweichungen, welche ebenfalls auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse hindeuten. Insgesamt stützen diese Indizien die Theorie verschiedener polymerer, bzw. ringförmiger Modifikationen der 1,4-Dithiandihalogenoplatin(II)-Komplexe PtX_2(Dth).

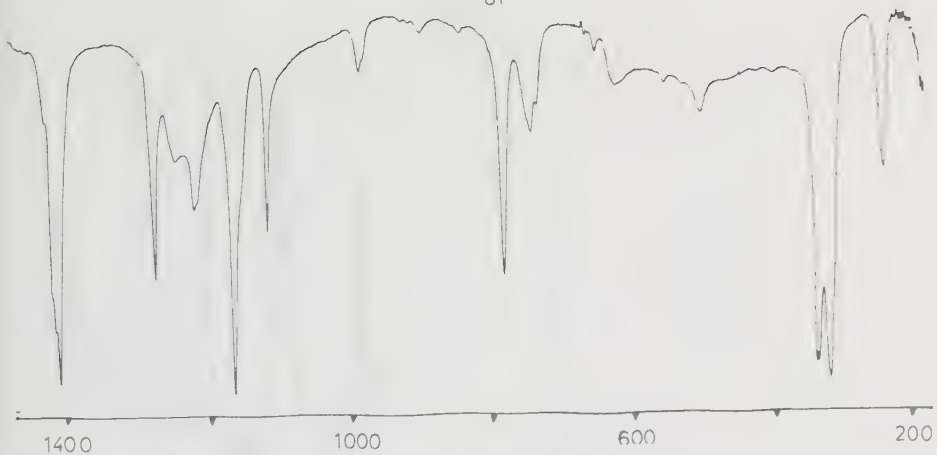


Abb. III. 2. 6. 3. 2. Das Infrarotspektrum von cis-$PtCl_2$(Dth)

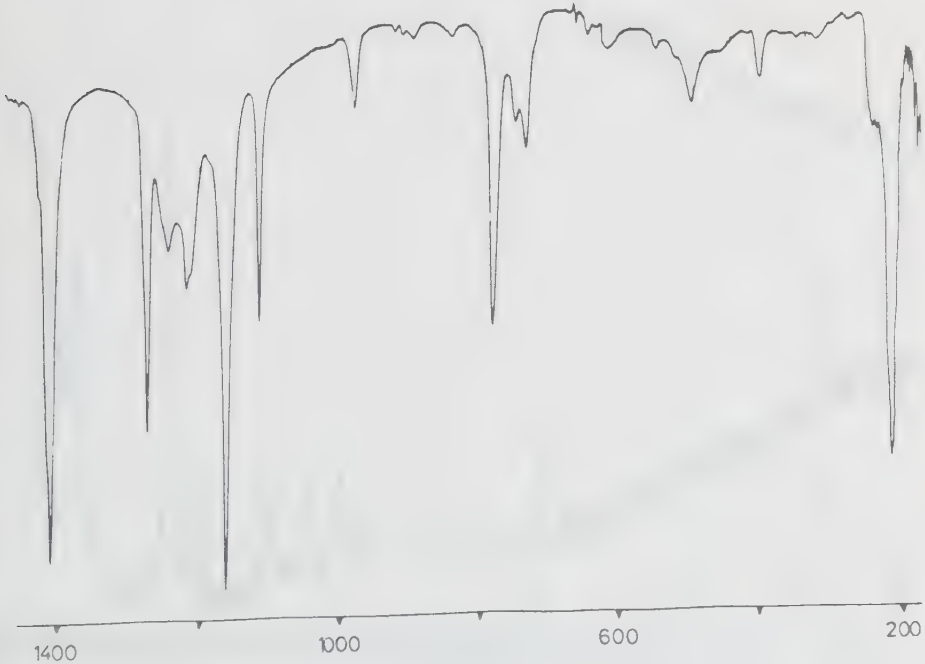


Abb. III. 2. 6. 3. 2. Das Infrarotspektrum von cis-$PtBr_2$(Dth)

Abb. III. 2. 6. 3. 3. Das Ramanspektrum von cis-$PtCl_2$(Dth)

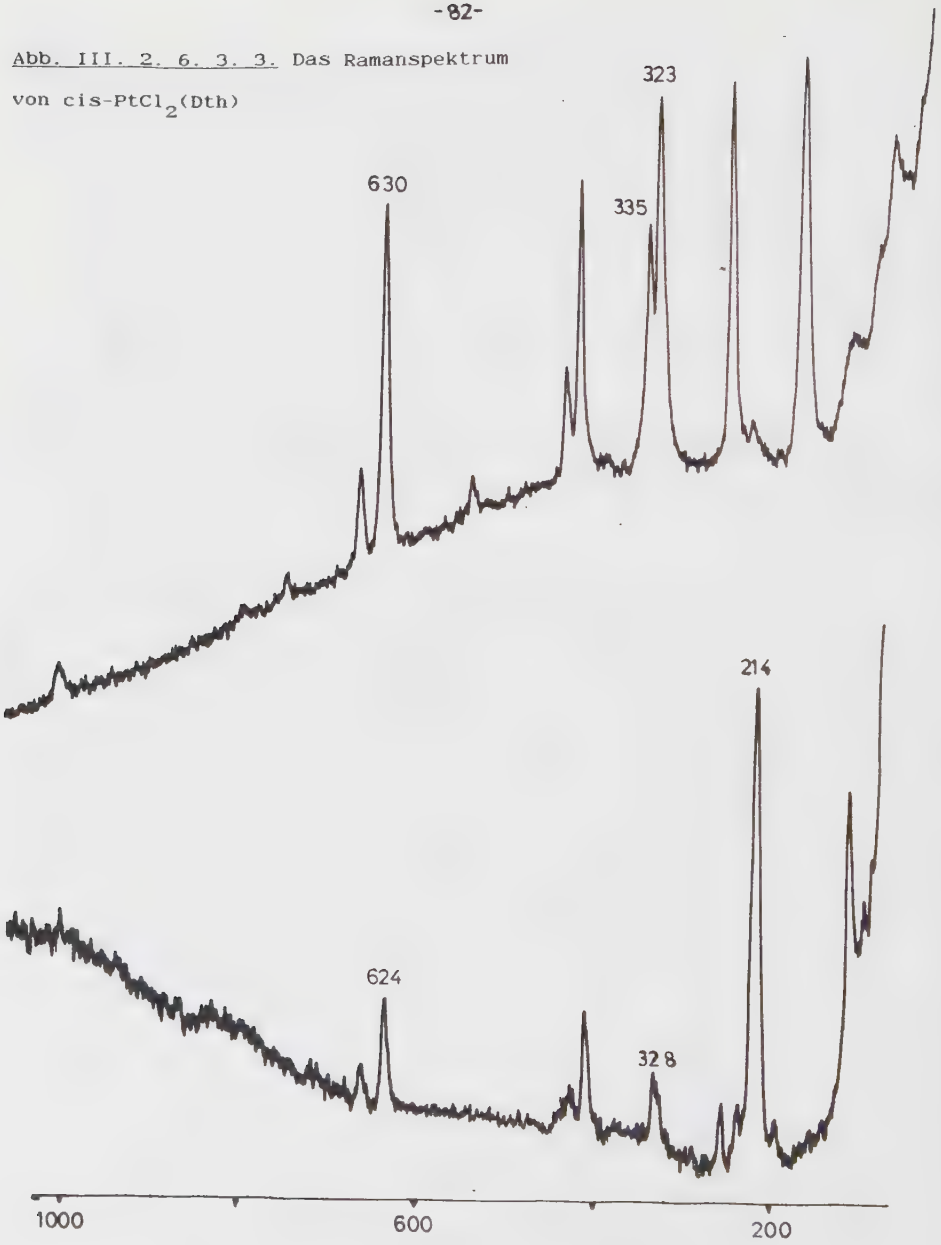


Abb. III. 2. 6. 3. 4. Das Ramanspektrum von cis-$PtBr_2$(Dth)

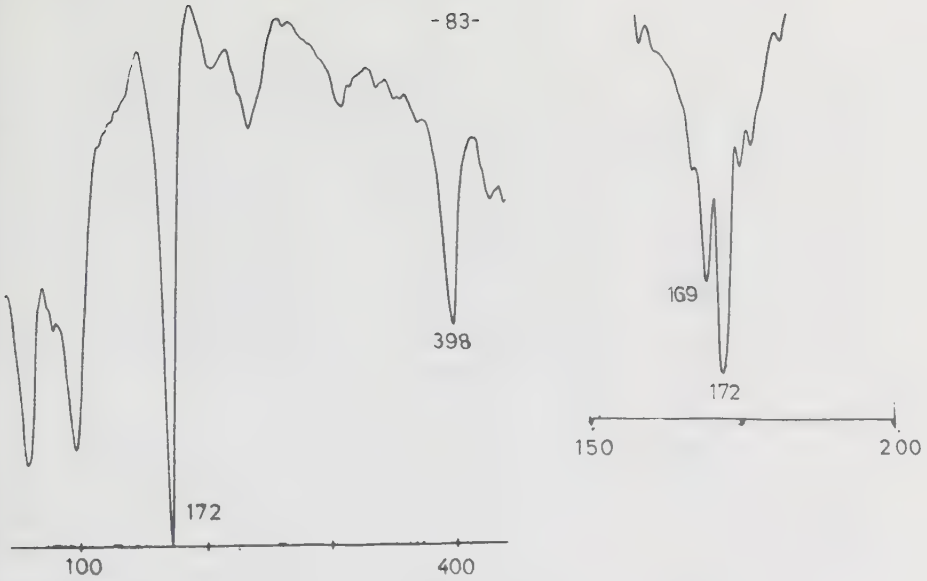
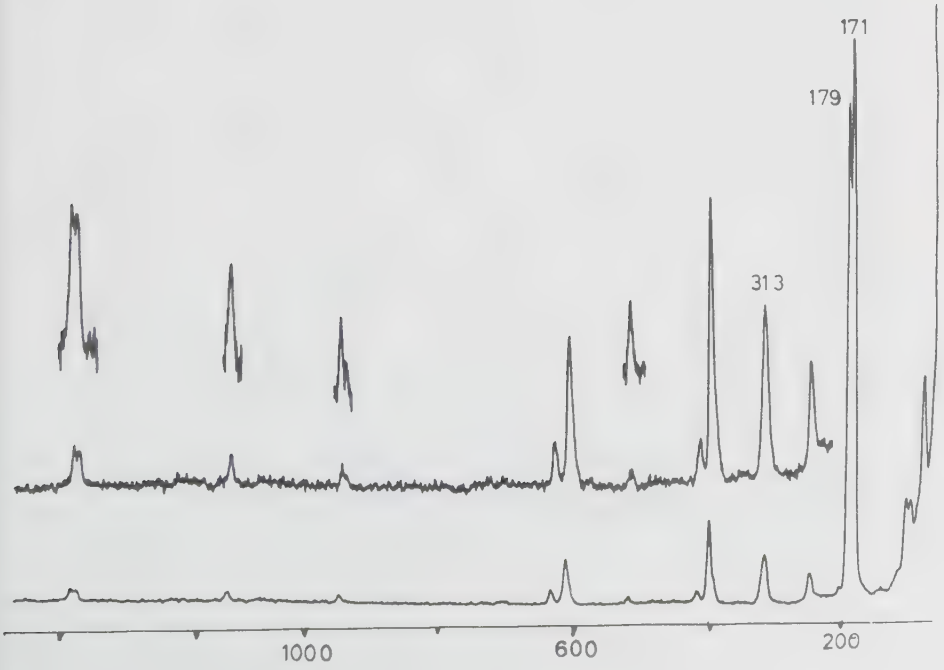


Abb. III. 2. 6. 3. 5. Das FIR-Spektrum von cis-PtI_2(Dth)

a) 8 cm^{-1} Auflösung b) 1,5 cm^{-1} Auflösung

Abb. III. 2. 6. 3. 6. Das Ramanspektrum von cis-PtI_2(Dth)



Tab. III. 2. 6. 3. 1. Die Festkörperschwingungsspektren von PtX_2(Dth)

$PtCl_2$(Dth)		$PtBr_2$(Dth)		PtI_2(Dth)		
R	IR[a)]	R	IR[a)]	R	IR[b)]	
		31 w			60 s	
		55 w		91 w		
61 w		73 w		96 w	97 s	
105 vw		112 vs		131 vw		
				171 vs	169 vs	v(Pt-I)
				179 vs	172 vs	
		192 m				v(Pt-Br)
		214 vs	212 vs			
219 vw						d(Ring)
242 vs	243 s	233 m	240 sh	241 m	239 w	
		273 m				
323 vs	320 s			313 m	309 w	v(Pt-Cl)
335 s	332 s	328 m				bzw. v(Pt-S)
412 s		405 m	402 m	401 s	398 m	d(Ring) bzw.
427 w		422 m		420 vw		v(Ring)
			460 sh		449 vw	
	501 w		501 m		509 vw	
531 vw			525 sh	529 vw	525 vw	
	551 vw		553 vw			
630 vs		624 s	624 vw	628 s	593 s	v(C-S)

Fortsetzung Tab. III. 2. 6. 3. 1.

$PtCl_2$(Dth)		$PtBr_2$(Dth)		PtI_2(Dth)		
R	IR[a)]	R	IR[a)]	R	IR[b)]	
658 w	652 vw	652 vw	651 vw	653 vw	645 vw	ν(C-S)
			695 s			
	737 m		739 m		720 m	Ligand
740 vw	745 m		753 m		755 s	
	786 s		785 s		777 s	
	845 vw		842 vw			
	902 vw		899 vw		891 vw	
	918 vw		915 vw			
			927 vw			
	980 sh		982 m	980 vw	980 s	ν(C-C)
992 vw	988 w			998 vw	992 w	
					1101 s	w(CH_2)
	1119 s		1116 s		1108 s	
	1152 sh					
1169 vw	1167 vs		1163 vs	1161 vw	1159 vs	
		1198 vw				tw(CH_2)
		1207 vw	1211 sh		1202 m	
1222 vw	1221 m		1220 s		1222 m	
1259 vw	1248 m		1243 m		1239 m	
		1264 vw			1260 m	
	1276 s	1280 vw	1273 s		1272 vs	

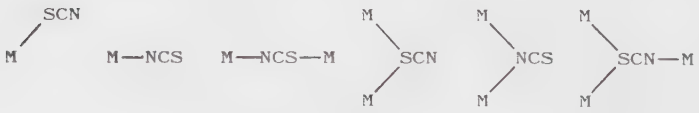
Fortsetzung Tab. III. 2. 6. 3. 1.

$PtCl_2$(Dth)		$PtBr_2$(Dth)		PtI_2(Dth)		
R	IR	R	IR	R	IR	
1407 vw	1410 vs	1410 vs	1400 vw	1396 vs		d(CH_2)
1420 vw	1420 sh	1415 sh	1408 vw	1401 vs		
1431 vw	1430 sh	1427 sh		1416 s		
2920 w	2920 sh	2918 s	2915 w	2913 w		ν(CH_2)
				2959 sh		
2977 vw	2978 vs	2973 vs	2972 vw	2968 m		

a) CsBr-Preßling b) CsI- bzw. Polyethylen-Preßling

III. 2. 7. Darstellung und Spektren von trans $Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ und cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$

Die SCN-Gruppe verfügt über mehrere Koordinationsmöglichkeiten (125, 126):



A B C D E F

Platinmetalle bevorzugen als weiche PEARSON-Säuren S-Koordination, d.h. sie bilden Thiocyanatokomplexe mit gewinkelter Anordnung (sp^3-Hybridisierung) am S-Atom (127-129, 141-146). Die Ent-

stehung von Isothiocyanatokomplexen ist möglich, wenn

a) die lineare Pt-N-Bindung durch große Raumerfüllung der cis-ständigen Liganden begünstigt ist (128, 147-149) (z.B. in trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$).

b) Wenn der weiche PEARSON-Säure-Charakter des Platin(II) durch Elektronenabzug nach Liganden mit π-Rückbindungsanteilen verändert wird (127).

Tab. III. 2. 7. 1. enthält charakteristische Infrarotdaten mehre-

Tab. III. 2. 7. 1. Infrarotdaten ausgewählter Komplexverbindungen des Platin(II) mit SCN-Liganden

Substanz	ν(CN)	ν(CS)	Bindung	Lit.
KSCN	2053	748		76e
cis-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$	2106		N	155
trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$	2094		N	155
cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$	2120		S	155
	2122			
$K_2Pt(SCN)_4$	2089	697,700	S	124
	2120	690		
cis-$K_4[Pt(SO_3)_2(NCS)_2]$	2110	824	N	27
cis-$Pt(SCN)_2(NH_3)_2$	2110	702	S	27
	2068			
trans-$Pt(SCN)_2(NH_3)_2$	2099	705	S	27
	2057			

rer, teilweise bindungsisomerer Komplexe des Platin(II) mit SCN-Liganden.

Während sich der Methylsulfitligand in $PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ gegenüber Wasser als stabil erweist (nach vier Stunden ist keine Hydrolyse feststellbar), kann er in wässeriger Suspension durch eine SCN-Gruppe substituiert werden. Da der Chlorligand unter den gewählten Bedingungen erwartungsgemäß ebenfalls ausgetauscht wird, entsteht ein Produkt der Summenformel $Pt(CNS)_2(PPh_3)_2$ (CNS = SCN oder NCS).

Eine weitere Umsetzung einer Suspension von trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ in Wasser mit KSCN im Molverhältnis 1 : 1 sollte - bedingt durch den trans-Einfluß des Methylsulfitliganden - trans-$Pt(CNS)(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ ergeben. Die Auswertung des Infrarotspektrums ergab, daß sowohl die Absorption der Pt-Cl-Valenzschwingung als auch der Schwingungen der Methylsulfitgruppe in Relation zu einer Phenylgruppenschwingung bei 1436 cm^{-1} abgenommen hatten, aber kein vollständiger Austausch eingetreten war. Das Infrarotspektrum zeigt im ν(CN)-Bereich zwei Banden (CsI-Preßling): 2104, 2111; 2122 cm^{1}. Eine schwache ν(C-S)-Bande bei 860 cm^{-1} deutet für mindestens eine Substanz auf Pt-N-Bindung hin.

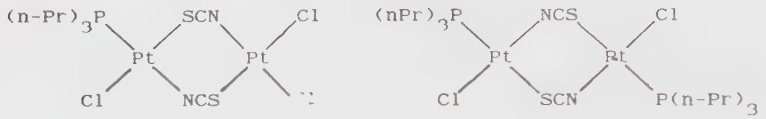
Das Produkt der Umsetzung von trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ mit überschüssigem KSCN stellt nach Auswertung der Spektren unter Einbeziehung neuer Kriterien zur Geometriebestimmung im wesentlichen trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ dar.

Der trans-Konfiguration entspricht eine Pt-P-Valenzschwingung im Bereich 200-150 cm^{-1} (93). Das Ramanspektrum zeigt zwei Banden

bei 166 und 199 cm^{-1}. Erstere ist durch ihre Intensität als Pt-P-Valenzschwingung anzusprechen und liegt im erwarteten Bereich ($trans-PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ (R = Me, Et, i-Pr), ν(Pt-P) = 171-163 cm^{-1}; $trans-PtCl_2(PPh_3)_2$, ν(Pt-P) = 167 cm^{-1}). Die zweite Bande mittlerer Intensität entspricht einer Schwingung der Triphenylphosphanliganden, welche im Spektrum von $trans-PtCl_2(PPh_3)_2$ bei 205 cm^{-1} registriert wird.
Eine mittelstarke Bande bei 444 cm^{-1}, welche in den Spektren von cis- und $trans-PtCl_2(PPh_3)_2$ nicht auftritt, wird der Pt-N-Valenzschwingung zugeordnet. Das Erscheinen der ν(C-S)-Schwingung bei 872 cm^{-1} im Frequenzgebiet für Isothiocyanatliganden (880-760 cm^{-1}) (151-153) spricht ebenfalls für Pt-N-Bindung. Das Fehlen einer starken Bande im Pt-S-Valenzschwingungsbereich (305-280 cm^{-1} (142) bzw. 308-183 cm^{-1} (125)) ($cis-Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$, ν(Pt-S) = 280 cm^{-1} (diese Arbeit)) ist ein zusätzliches Indiz. Die Frequenz der ν(CN)-Schwingung (CsI-Preßling: 2111 cm^{-1}; Nujol: 2102 cm^{-1}) liegt knapp über der bisherigen Obergrenze für Isothiocyanatokomplexe (2100 cm^{-1}) (154).

Zusätzlich werden zwei schwache Banden bei 2148 und 2141 cm^{-1} gefunden. Dazugehörige ν(CS)- und d(NCS)-Banden wurden im Infrarotspektrum nicht registriert. Im Ramanspektrum treten diese Banden auch bei maximaler Verstärkung nicht auf. Das Nebenprodukt stört daher die Interpretation der Spektren nicht.
Nach CHATT und DUNCANSON (156) liegen die CN-Streckschwingungen für Pt(II)-Komplexe mit verbrückenden SCN-Liganden im Bereich 2182-2150 cm^{-1}. Für $Pt_2Cl_2(CNS)_2(P(n-Pr)_3)_2$ wurde eine Strukturbestimmung durchgeführt (157-159). Die Substanz liegt in Form

zweier Brückenisomerer vor (Infrarotspektrum: 2169 cm^{-1}, 2162 cm^{-1} (156)):



Eine ähnliche Struktur mit cis-Stellung der SCN-Gruppen ist für das Nebenprodukt wahrscheinlich. Dafür spricht die hohe Frequenz und die ähnliche Aufspaltung der CN-Streckschwingung. (Die voluminösen Triphenylphosphanliganden verhindern eine Verbrückung durch SCN-Liganden in trans-Stellung).
Das Fehlen der ν(CN)-Banden im Infrarotspektrum (CsI-Preßling) ist durch einen Angriff von Iodid an den verbrückenden SCN-Gruppen unter Bildung terminaler SCN-Liganden erklärbar. Weitere Literatur über SCN-verbrückte Komplexverbindungen in (124).

BURMEISTER und HASSEL (155) nennen für trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ einen ν(CN)-Frequenzwert von 2094 cm^{-1} (Nujol), bzw. nach BURMEISTER und BASOLO (129) 2097 cm^{-1}. Eine ν(CN)-Bande bei 2106 cm^{-1} wird für cis-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ angegeben (155). Die Abweichung von 4 bzw. 5 cm^{-1} ist in jedem Fall signifikant.

Nachdem cis-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ durch Erhitzen von cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$ erhältlich sein sollte, wurde letztere Verbindung zu Vergleichszwecken aus cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ bei 262 K hergestellt. Eine schwache Schulter bei 2102 cm^{-1} (Nujol) bestätigt, daß zusätzlich geringe Mengen an trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ entstanden

sind. Im Ramanspektrum werden die Signale des Nebenprodukts - wahrscheinlich wegen unterschiedlicher Streufähigkeiten - nicht beobachtet. Die Frequenzdaten beider Substanzen sind in Tab. III. 2. 7. 2. zusammengestellt.
Die Lage der v(CN)-Schwingung stimmt für Infrarot- (Nujol) und Ramanspektrum von cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$ überein (2128 cm^{-1}). Das Auftreten der Pt-S- und zweier Pt-P-Valenzschwingungen im Ramanspektrum) bestätigt sowohl die cis-Konfiguration als auch die Funktion der SCN-Gruppen als Thiocyanatliganden.

Tab. III. 2. 7. 2. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen in den Festkörperspektren von trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ und cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$

trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$		cis $Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$		
IR	R	IR[a]	R	Zuordnung
2111 vs	2122 vs	2128 vs	2128 vs	v(CN)
862 m	872 m			v(CS)
	550 s	547 s	550 w	
			533 w	
456w	444 m			v(Pt-N)
			288 s	v(Pt-S)
			193 s	v(Pt-P)
	167 s		173 s	

a) in Nujol

Durch Erhitzen von cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$ ist (im Gegensatz zu BURMEISTER und HASSEL (155)) trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ erhältlich. Die Umsetzung sollte nach 90 min bei 404 K beendet sein, nach 120 min war jedoch keine Veränderung feststellbar. Erst nach Erhöhung der Temperatur auf 445 K beginnt die langsame Umwandlung (7h). Die Reaktion kann über die Verringerung der Absorption der 2128 cm^{-1} Bande bei gleichzeitigem Anwachsen der Bande bei 2111 cm^{-1} im Infrarotspektrum (CsI-Preßling) verfolgt werden. Erwartungsgemäß verringert sich die Absorption der starken Bande bei 547 cm^{-1} (ein "Indikator" für cis-Konfiguration) ebenfalls. Im Bereich der Pt-N-Valenzschwingung erscheint eine zusätzliche Bande bei 456 cm^{-1}, welche wiederum mit einer Abnahme der Pt-S-Valenzschwingung einhergeht. Dies bestätigt die Zuordnung beider Schwingungen im Infrarotspektrum von trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$.

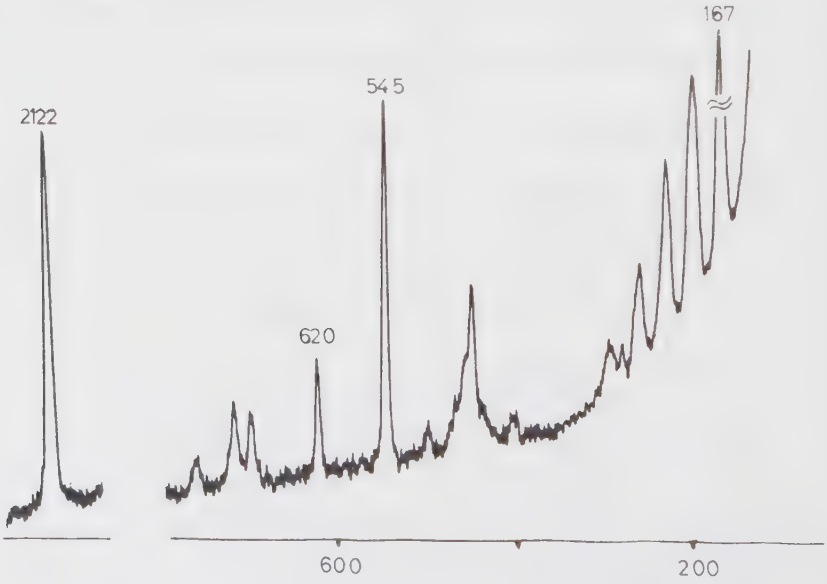


Abb. III. 2. 7. 1. Das Ramanspektrum von trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$

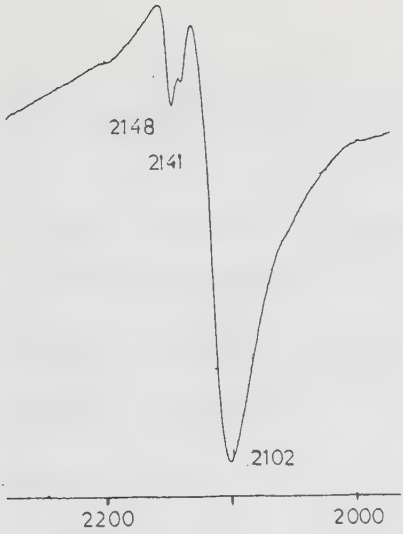
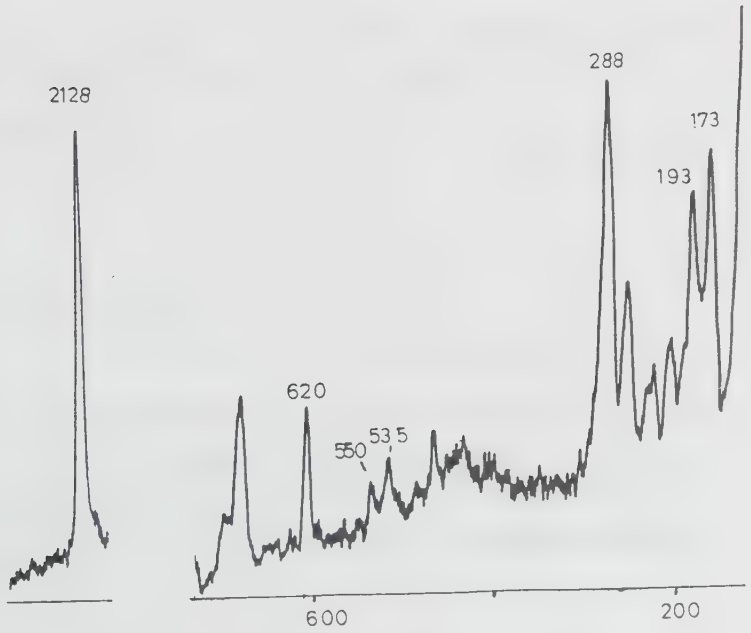


Abb. III. 2. 7. 2. ν(CN)-Bereich des Produkts der Umsetzung von trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ mit KSCN (Nujol)

Abb. III. 2. 7. 3. Das Ramanspektrum von cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$



III. 3. Bis(alkylsulfito)platinate(II)

III. 3. 1. Darstellung von Dichlorobis(alkylsulfito)platinaten

cis $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$

Da die Synthese von Alkylsulfitokomplexen des Platin(II) unter Verwendung der "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösung ausschließlich Monoalkylsulfitoverbindungen ergab, wurde die Übertragbarkeit bekannter Reaktionen aus dem Gebiet der organischen und metallorganischen Chemie bezüglich der Herstellung von Bis(alkylsulfito)platinaten untersucht.

So können Alkylsulfonsäuren RSO_2OH mit weiterem Alkohol R'OH zu Sulfonsäureestern umgesetzt werden (15).

$$RSO_2OH + R'OH \longrightarrow RSO_2OR' + H_2O$$

Wird der organische Rest R durch ein metallisches Zentrum ersetzt, so entsteht formal ein Hydrogensulfitokomplex. Im folgenden Fall bleibt das für Alkylsulfonsäuren typische Reaktionsverhalten unverändert.

$$Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(SO_2OH)(CO)_2 + ROH \longrightarrow Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(SO_2OR)(CO)_2 + H_2O$$

(R = Me, Et, 2-C_8H_{17})

So genügt eintägiges Rühren im entsprechenden Alkohol bei Raumtemperatur um aus dem Hydrogensulfitokomplex $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(SO_2OH)(CO)_2$ die korrespondierenden Alkylsulfitoverbindungen darzustellen (92).

Ausgehend von diesen Ergebnissen, war es das Ziel der eigenen Arbeiten, spektroskopisch einfache Bis(alkylsulfito)komplexe des Platin(II) darzustellen und ihre Tendenz zur Hydrolyse und Umesterung zu überprüfen. Als Ausgangssubstanz bot sich der Hydrogenbissulfitokomplex $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ an, da er einfach darzustellen und seine Struktur bekannt ist (6).

Die analog zu $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(SO_2OH)(CO)_2$ durchgeführte Umsetzung von $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ mit Methanol oder Ethanol ergab jedoch nach Aufarbeitung nicht umgesetztes Edukt zurück. Auch bei Verlängerung der Reaktionszeit auf acht Tage und Erhöhung der Temperatur auf 332 K fand in der Suspension aus $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ und Alkohol keine Reaktion statt. Erst der Zusatz stöchiometrischer Mengen $HClO_4$ ermöglicht die Veresterung; die Reaktion ist jedoch sehr langsam. Nach sechs Tagen Rühren bei Raumtemperatur in Methanol wird ein Gemisch isoliert, das zu etwa gleichen Teilen aus dem erwarteten Bis(methylsulfito)komplex $K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ und $KClO_4$ besteht.

$$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}] + ROH + HClO_4 \longrightarrow K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2] + H_2O + KClO_4.$$

(R = Me, Et)

Auf dem gleichen Weg ist auch der Bis(ethylsulfito)komplex erhältlich. Eine Abtrennung des in beiden Fällen als Nebenprodukt anfallenden Kaliumchlorat(VII) gelang nicht. Die Identifizierung erfolgte anhand des Infrarot- und ^1H-NMR-Spektrums sowie durch Umsetzung zu Produkten, welche vollständig charakterisierbar waren. Da die Löslichkeit der beiden Alkylsulfitokomplexe in al-

len gängigen Lösungsmitteln außer Wasser zu gering war - und Alkohole aufgrund der Signalüberlappung ausschieden - erfolgte die Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren in D_2O.

III. 3. 1. 1. Deuterolyse von $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5)

Der Bis(methylsulfito)komplex reagiert mit D_2O unter CH_3OD-Abspaltung:

$$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2] \xrightarrow{D_2O} K_2[Pt(SO_3)_2] + CH_3OD$$

Der Verlauf der Umsetzung konnte ^{1}H-NMR-spektrometrisch verfolgt werden. Das Signal der Methylsulfitprotonen bei δ = 3,30 ppm (s) wird bei gleichzeitigem Anwachsen des Signals der CH_3OD-Protonen (δ = 3.39 ppm (s)) intensitätsschwächer, nach ca. vier Stunden ist vollständige Deuterolyse eingetreten. Als Ergebnis war die Entstehung von $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2D\}]$ in Umkehrung der Bildungsreaktion der Bis(methylsulfito)verbindung wahrscheinlich. Die Zugabe von Methanol bewirkt hingegen die Fällung einer weißen Substanz, die nach Aussage des Infrarotspektrums aus dem polymeren Disulfitoplatinat(II) $K_2[Pt(SO_3)_2]$ und vermutlich geringen Teilen an $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2D\}]$ besteht. Aus dem Substanzgemisch wurde das schwerer lösliche Disulfitoplatinat(II) durch Umkristallisation aus Wasser abgetrennt und durch Vergleich der Infrarot- und Ramanspektren identifiziert. Die Bis(ethylsulfito)verbindung $K_2[PtCl_2(SO_2OC_2H_5)_2]$ reagiert anlog. Bei Deuterolyse verschwinden die Signale der $CH_3CH_2OSO_2$-Gruppe (δ CH_3 = 1,41 ppm (t), δ CH_2 = 4,33 ppm (q)) bei gleichzeitigem Anwachsen der Signale des freien

Alkohols ($\delta\,CH_3$ = 1,23 ppm (t), $\delta\,CH_2$ = 3,65 ppm (q)). Ebenso ergibt die Fällung mit Methanol ein gleichartiges Substanzgemisch.

Die Veresterung der Hydrogenbissulfitoverbindung $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ - welche nur unter Säurezusatz zu realisieren ist - kann also nach

$$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2] + 2\,D_2O \longrightarrow \text{"}DK_2[PtCl_2\{(SO_3)_2D\}]\text{"} + 2\,ROD$$

$$\text{"}DK_2[PtCl_2\{(SO_3)_2D\}]\text{"} \xrightarrow{D_2O} K_2[Pt(SO_3)_2].$$

als reversibel betrachtet werden, jedoch verhindert die sich anschließende Zerfallsreaktion zu polymerem Disulfitoplatinat(II) die Isolierung der Zwischenverbindung.

III. 3. 1. 2. Die Infrarotspektren von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5)

Abgesehen von kleineren Bereichen um 1100 cm^{-1} und 630 cm^{-1}, in welchen Absorptionen des $KClO_4$ schwache Banden überdecken können, bereitet die Interpretation des Spektrums von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ keine Schwierigkeiten. Es ist klar in die Bereiche für S-O-Doppel- und Einfachbindungen und Deformationsschwingungen untergliedert. Wegen der hochfrequenten Verschiebung der S-O-Valenzschwingungen (im Vgl. zu $NaSO_2OCH_3$, siehe III. 1. 4.) muß auch hier Pt-S-Bindung gefordert werden. Besonderes Interesse verdient die Lage der S-O-"Einfachbindungs"-Va-

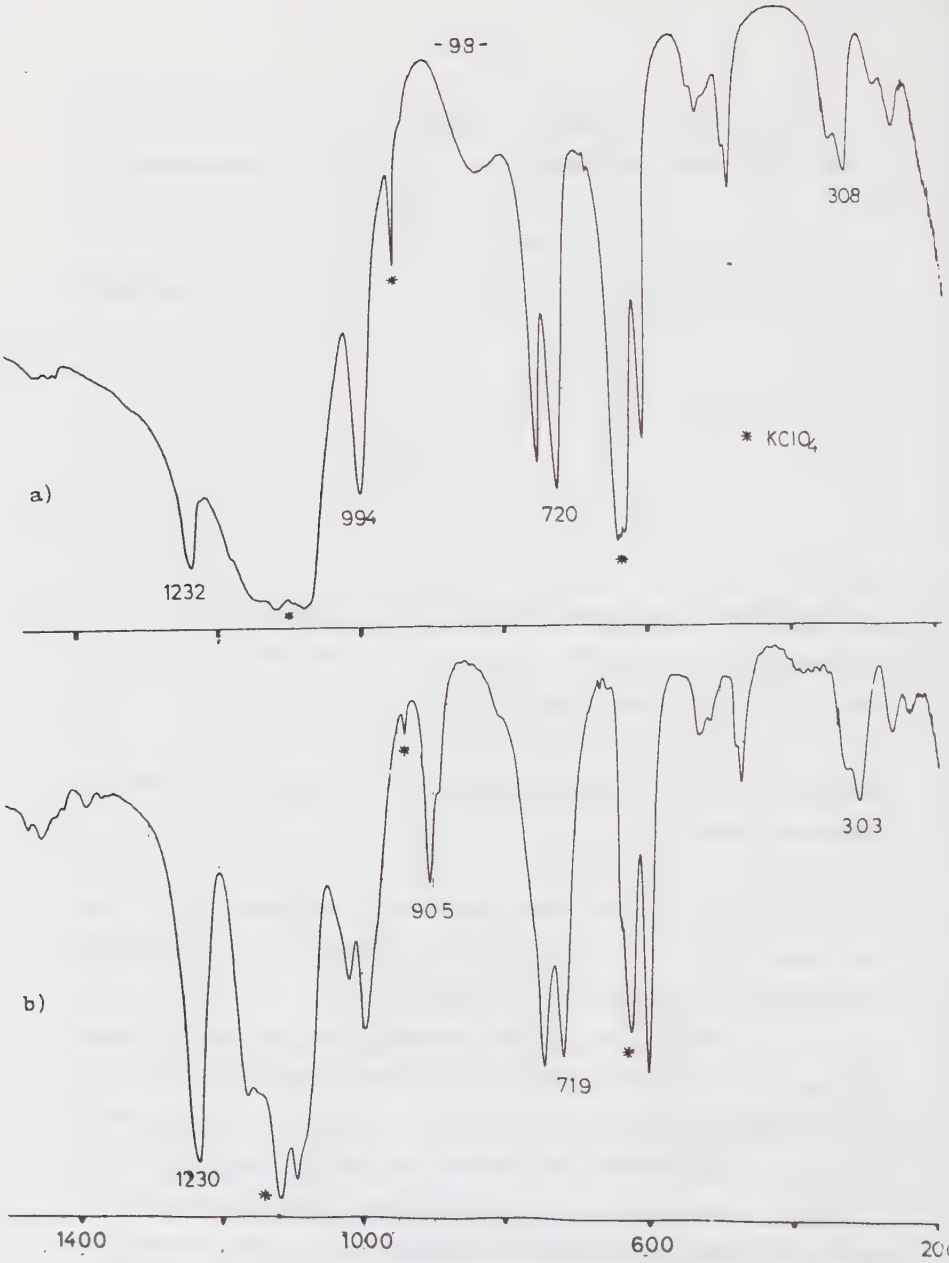


Abb. III. 3. 1. 2. 1. Die Infrarotspektren von $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$
a) R = CH_3, b) R = C_2H_5

Tab. III. 3. 1. 2. Zuordnung der Infrarotspektren der Dichlorobis(alkylsulfito)platinate(II)

$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$	$K_2[PtCl_2(SO_2OC_2H_5)_2]$	Zuordnung
	2988 vw	
2948 vw	2945 vw	ν(CH)
	2900 vw	
	1470 vw	δ(CH)
1453 vw	1451 vw	
1429 vw	1429 vw	
1419 vw	1419 vw	
	1388 vw	
1232 s	1230 vs	$\nu_{as}(SO_2)$
1177 s,sh	1161 vs	
1142 vs	1145 sh	
1118 vs	1117 vs	$\nu_{s}(SO_2)$
1080 vs	1092 vs	+ν(C-O)?
	1019 vs	
994 s	995 vs	ν(S-O)
925 w,sh	905 s	
	822 sh	$\rho(CH_2)$
825 w,br	805 sh	
747 s	743 vs	$\delta_{s}(SO_2O^*)$
720 s	719 vs	
601 vs	600 vs	$\delta_{as}(SO_2O^*)$

Fortsetzung Tab. III. 3. 1. 2.

$K_2[Cl_2Pt(SO_2OCH_3)_2]$	$K_2[Cl_2Pt(SO_2OC_2H_5)_2]$	Zuordnung
525 vw	529 w	d(S-O-C)
515 w,b	512 w	bzw. t(S-O-C)
479 w	476 w	
470 m	469 m	
328 m	322 m	ν_{as}(Pt-Cl)
308 m	303 m	ν_s(Pt-Cl)
260 w	260 w	ν(Pt-S)
235 w	235 w	Gerüst

lenzschwingung (994, 925 cm^{-1}), welche im Vergleich zu cis-$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ (968, 920 cm^{-1}) hochfrequent auftritt. Berücksichtigt man noch den frequenzsenkenden Einfluß der am Sauerstoffatom gebundenen Methylgruppe, so muß sowohl ein höherer Bindungsgrad als auch eine kürzere S-O-Bindungslänge als in cis-$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ (ca. 4/3 (46,48); 152.9 pm (6)) für die S-O(C)-Bindung gefordert werden.

Die Deformationsschwingungen der SO_2O^*-Gruppe liegen in den von cis-$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ bekannten Bereichen. Bei behinderter Drehbarkeit um die S-O^*-Bindung (O^* = OR) sind Torsionsschwingungen möglich.

Für den Bis(ethylsulfito)komplex $K_2[PtCl_2(SO_2OC_2H_5)_2]$ tritt allgemein eine geringe tieffrequente Verschiebung (aufgrund höherer Masse) auf. Ansonsten erfolgt die Zuordnung analog.

III. 3. 1. 3. Trans-Einfluß in Bis(alkylsulfito)-Komplexen $cis\text{-}K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5)

Es zeigt sich der von den Monoalkylsulfitokomplexen bekannte Anstieg des trans-Einflusses beim Austausch des Methylsulfit- gegen den Ethylsulfitliganden. Die Frequenzen der Pt-Cl-Valenzschwingungen erniedrigen sich von 328 und 308 cm^{-1} auf 322 und 303 cm^{-1}. Die gemittelten Valenzfrequenzen betragen damit 318 und 311,5 cm^{-1}. Der verstärkte trans-Einfluß ist wieder durch den stärkeren +I-Effekt der Ethylgruppe (vgl. III. 2. 6.) erklärbar. Eine für Sulfitokomplexe gültige Verknüpfung des trans-Einflusses mit der negativen Ladung des Zentralatoms (vgl. II. 8.) ist aus den Spektren der neutralen und anionischen Alkylsulfitokomplexe nicht ableitbar, d.h. bei eingeschränkten Mesomeriemöglichkeiten wird der trans-Einfluß im wesentlichen durch den σ-induktiven Effekt der Alkylgruppen kontrolliert.

Die Pt-S-Valenzschwingungen der Bis(alkylsulfito)platinate(II) liegen in den von Monoalkylsulfitoverbindungen (vgl. III. 2. 5.) bekannten, engen Frequenzbereichen und weisen auf ähnliche Bindungsstärken hin.

III. 3. 2. Darstellung von Alkylsulfitokomplexen durch Umesterung

Zusätzlich zur Veresterung von Sulfit, bzw. Hydrogendisulfit- oder Hydrogensulfitgruppen ist es möglich, bereits im Komplex vorhandene Alkylsulfitliganden umzuestern, d.h. den Alkylrest

ohne Veränderung des Restmoleküls auszutauschen.

$$L_xM\text{-}SO_2OR + R'OH \longrightarrow L_xM\text{-}SO_2OR' + ROH$$

Dies wurde für die säurekatalysierte Bildung von $Fe(SO_2OC_8H_{17}\ 2)(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$ aus $Fe(SO_2OCH_3)(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$ (92) nachgewiesen. Die Reaktion verläuft nicht radikalisch. Ergebnisse mit optisch aktiven Alkoholen (92) erhöhen die Wahrscheinlichkeit, daß zuerst das alkylierte Sauerstoffatom protoniert wird. Danach kann die Abspaltung des Alkohols unter Entstehung eines positiv geladenen SO_2-Komplexes erfolgen, welcher mit Alkohol formal den protonierten Alkylsulfitokomplex ergeben kann. Nach Abspaltung des Protons ist die Umesterung beendet. Die C-O-Bindungen des Alkohols und der Alkoxygruppe bleiben intakt. Eine Beteiligung eines kationischen Schwefeldioxid-Komplexes wurde durch folgende Reaktion wahrscheinlich (92):

$$[Fe(SO_2)(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]BF_4 + CH_3OH \longrightarrow Fe(SO_2OCH_3)(\eta^5\ C_5H_5)(CO)_2 + HBF_4 .$$

Im Vergleich zu Sulfonsäureestern stellt die Umesterung von komplex gebundenen Alkylsulfitgruppen eine bemerkenswerte Veränderung des Reaktionsweges dar:

$$RSO_2OR' + R''OH \longrightarrow RSO_2OH + R'OR''$$

Eigene Versuche zeigten, daß das Reaktionsverhalten der Alkylsulfitliganden beim Übergang von Fe- zu Pt(II)-Komplexen gleich-

bleibt. Außer der Überprüfung vergleichbarer Reaktivität sollte eine Umesterung der bei der Darstellung anfallenden Substanzgemische aus $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3; C_2H_5) und $KClO_4$ zur weiteren Absicherung der getroffenen Formulierung als cis-Dichlorobis(alkylsulfito)platinate(II) dienen.

$$K_2[PtCl_2(SO_2OMe)_2] + 2\ EtOH \underset{MeOH}{\overset{EtOH}{\rightleftharpoons}} K_2[PtCl_2(SO_2OEt)_2] + 2\ MeOH$$

Eine Abtrennung des in obiger Gleichung nicht aufgeführten $KClO_4$ gelang aufgrund ähnlicher Löslichkeiten nicht. Die Reaktionen erfordern Säurekatalyse ($HClO_4$) und verlaufen teilweise in alkoholischer Suspension. Nach Ausfällung der Produkte wurden die ^{1}H-NMR-Spektren unter Hydrolysebedingungen vermessen. Es erscheinen jeweils die Signale der komplex gebundenen Alkylsulfitgruppen und der freien Alkohole MeOH und EtOH (vgl. III. 3. 1. 1.). Die Bildung gemischter Methylsulfito(ethylsulfito)komplexe findet bei der verwendeten, längeren Reaktionszeit (je 3 Tage) nicht statt. Als weiterer Beweis für die cis-Konfiguration der Bis(alkylsulfitokomplexe $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = Me, Et) wurde für R = Me eine Umsetzung mit Ethylenglykol durchgeführt. Obwohl sich auch hier keine Abtrennung von $KClO_4$ erzielen ließ, kann die Darstellung von $K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2\text{-})_2]$ als weiterer Beweis für die cis-Konfiguration der Ausgangsverbindung gelten (vgl. III. 5.). Das ^{1}H-NMR-Spektrum wurde unter Deuterolysebedingungen aufgenommen und zeigt die Signale des freien Diols und des Ethylendisulfitoliganden (vgl. III. 5.).

III. 3. 3. Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5)

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Überprüfung der Reaktivität der komplex gebundenen Alkylsulfitgruppe gegenüber nukleophilen Reagentien wie Triphenylphosphan. Hier waren sowohl Ergebnisse bezüglich der Stabilität der Platin-Schwefel-Bindung als auch des trans-Effekts des Alkylsulfitliganden zu erwarten.

Zusatz überschüssigen Triphenylphosphans fällt aus Lösungen des Substanzgemisches aus $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = Me, Et) und $KClO_4$ im korrespondierenden Alkohol - das bei der unter Säurezusatz ablaufenden Veresterung von $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ mit Alkoholen ROH entsteht - die Monoalkylsulfitokomplexe trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$

$$\text{cis-}K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2] \xrightarrow{PPh_3\ (exc.)\ /\ ROH} \text{trans-}PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$$

Für den Reaktionsablauf sind zwei Mechanismen denkbar:

a) $\text{cis-}K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2] + 2\ PPh_3 \longrightarrow \text{cis-}Pt(SO_2OR)_2(PPh_3)_2 + 2\ KCl$

$\text{cis-}Pt(SO_2OR)_2(PPh_3)_2 + Cl^- \longrightarrow \text{cis-}PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2 + SO_2OR^-$

$$cis\text{-}PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2 \xrightarrow{PPh_3\text{-Kat.}} trans\text{-}PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$$

b) $$cis\text{-}K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2] + PPh_3 \longrightarrow cis\text{-}K[PtCl(SO_2OR)_2(PPh_3)] + KCl$$

$$cis\text{-}K[PtCl(SO_2OR)_2(PPh_3)] + PPh_3 \longrightarrow trans\text{-}PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2 + KSO_2OR$$

zu a) Auf die Substitution der zu den Alkylsulfitliganden transständigen Chlorliganden folgt der Austausch einer Alkylsulfitgruppe durch Chlorid. Für $PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)$ (vgl. III. 4.) konnte der Ersatz der Methylsulfitgruppe durch Halogenide X^- ($X^- = Cl^-, Br^-, I^-$) nachgewiesen werden. Im nächsten Schritt schließt sich die durch überschüssiges Triphenylphosphan katalysierte (103b) cis/trans-Isomerisierung an.

zu b) Unter Abspaltung von Kaliumchlorid wird ein Triphenylphosphanligand komplex gebunden. Der Angriff des zweiten substituiert die zum ersten Triphenylphosphanliganden trans-ständige Alkylsulfitgruppe.

Voraussetzung für beide Reaktionswege ist, daß der kinetische trans-Effekt des Alkylsulfitliganden den des Chloridliganden übertrifft. Trotz der bekannten Stabilität der Platin-Schwefel-Bindung (104) sollte der Eintritt des zweiten Triphenylphosphanliganden in trans Stellung zum ersten Triphenylphosphanliganden

kinetisch begünstigt sein, da Triphenylphosphan in der relevanten kinetischen trans-Reihe einen hohen Platz belegt (4, 55).

Gegen Mechanismus a) spricht ebenfalls, daß Isomerisierungsreaktionen am Platin relativ langsam verlaufen (103a). Der Monomethylsulfitokomplex wurde bereits von ROS et al. auf anderem Wege erhalten (15) (vgl. III. 2. 1.). Analysendaten, ^{1}H-NMR-, Infrarot- und Ramanspektrum sind gleichartig.
Die neue Ethylsulfitoverbindung trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$ wurde durch Analysendaten und Spektrenvergleich mit dem durch Zugabe von Triphenylphosphan zur "$PtCl_2$-SO_2-C_2H_5OH"-Lösung erhaltenen Produkt identifiziert (vgl. III. 2. 2.). Wiederum erweist sich der Ethylsulfitligand als leicht substituierbar. Reaktion mit in Lösung vorhandenem Chlorid ergibt (auch bei tiefen Temperaturen) zumindest geringe Mengen trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$, das durch Waschen mit Benzol entfernt werden kann.

Die hier erhaltenen Ergebnisse eröffnen einen neuen, einfachen Weg zur Synthese von Verbindungen den Typs trans-$PtCl(SO_2OR)L_2$ ($L = PPh_3$), der unter Berücksichtigung ihres jeweiligen kinetischen trans-Effekts auch auf andere Liganden L übertragbar sein sollte.

III. 3. 4. Darstellung, ^{1}H-NMR-Spektrum und Deuterolyse von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2-)_2]$

Nach der geglückten Synthese der Komplexverbindungen cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5) sollte das nächste Ziel die Darstellung eines Komplexes sein, der über zwei cis-ständige, über Methylengruppen verbrückte Sulfitliganden verfügt. Das Charakteristikum der Ausgangsverbindung $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$, d.h. der Ringschluß zwischen zwei cis-ständigen Sulfitgruppen sollte möglichst erhalten bleiben. Den wesentlichen Unterschied würde der Übergang von der Wasserstoffbrückenbindung O···H···O zu kovalenten Bindungen O-$(CH_2)_2$-O darstellen. Da die Ringgröße die spektroskopischen Eigenschaften zusätzlich verändert, sollten maximal zwei Methylengruppen eingebaut werden.
Die Syntheseroute via säurekatalysierter Veresterung bereits vorhandener Sulfit- bzw. Hydrogensulfitgruppen stellt wahrscheinlich den einzig gangbaren Weg zur Darstellung zweizähniger Alkylsulfite des Typs $O_2SO(CH_2)_nOSO_2^{2-}$ dar; Versuche zur Umesterung von $NaSO_2OCH_3$ (vgl. III. 1. 2.) lassen dies vermuten.

Eine Darstellung auf dem Weg der Substitution schwach gebundener Liganden durch in schwefeldioxidhaltiger, alkoholischer Lösung gebildete Alkylsulfitionen ist bedingt durch die geringe bis fehlende Veresterungsbereitschaft der Diole (vgl. III. 2. 4. 7.). nicht möglich.

Ethylenglykol (1,2-Ethandiol) bildet den erwarteten Ethylenbissulfitokomplex $K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2-)_2]$ in hoher Ausbeute. Im Ver-

gleich zu Methanol und Ethanol ist eine größere Reaktivität festzustellen, da die Veresterung bereits unter Katalyse von para-Toluolsulfonsäure ($C_{Komplex} : C_{Säure} = 10 : 1$) abläuft.

Grundsätzlich kann Ethylenglykol sowohl intramolekular als auch intermolekular verbrückend wirken. Im letzten Fall könnten sich beliebig große Ringsysteme, Bänder, Ketten und polymere Raumnetzstrukturen bilden. Andererseits sollte die intramolekulare Verknüpfung der in cis-Stellung fixierten Sulfitgruppen durch einen Chelatliganden passender Geometrie - in "zweiter Sphäre" um das Zentralatom - kinetisch begünstigt sein. Das Infrarotspektrum macht eine intramolekulare Verbrückung wahrscheinlich.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von $K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2-)_2]$ wurde unter Deuterolysebedingungen aufgenommen. In Analogie zu den Bis(alkylsulfito)platinaten(II) $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (vgl. III. 3. 1. 1.) werden die Signale des gebildeten Diols $DO(CH_2)_2OD$ (δ CH_2 = 3,45 ppm (s), $CHCl_3$ extern) und der Ethylendisulfitgruppe (δ CH_2 = 2,01 ppm (s)) beobachtet. Die Reaktion ist nach ca. vier Stunden beendet. Durch Aceton ist ebenso ein Produktgemisch ausfällbar, aus dem das polymere Disulfitoplatinat $K_2[Pt(SO_3)_2]$ abgetrennt werden kann.

III. 3. 4. 1. Das Infrarotspektrum von $K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2-)_2]$

Das Spektrum wird unter Annahme von C_S-Symmetrie interpretiert. Im S-O-Valenzschwingungsbereich ist durch die Ethylenbrücke zwischen den Sulfitgruppen die für Alkylsulfitokomplexe typische

Aufspaltung der Frequenzen in Schwingungen der eher einfach gebundenen und eher doppelt gebundener Sauerstoffatome zu erkennen. Eine Aufspaltung der Schwingungen in Phase und Gegenphase ist nicht bei allen Schwingungen sichtbar.
Grundsätzlich wäre auch eine intermolekulare Verbrückung über zwei Ethylenbrücken zwischen zwei $PtCl_2(SO_3)_2$-Einheiten denkbar. Die tieffrequente Verschiebung der S-O-Valenzschwingungen im Vergleich zu Monoalkylsulfitokomplexen $PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ spricht jedoch für eine starke Schwingungskoppelung durch eine intramolekulare Ethylenbrücke.
Ein Frequenzvergleich mit $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ zeigt, daß die stabile C-O-Bindung im Gegensatz zur starken Wasserstoffbrückenbindung den Doppelbindungsanteil in der S-O-Einfachbindung erniedrigt, bzw. die Frequenz der S-O-Doppelbindung durch fehlende Mesomeriemöglichkeiten erhöht (Infrarotdaten von $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$: $\nu_{as}(SO_2)$: 1157 cm^{-1}; $\nu_s(SO_2)$: 1081, 1031 cm^{-1}; ν(S-O): 968, 920 cm^{-1} (27)). Die erhöhte Bindungsstärke sollte zu größeren O-S-O-Winkeln führen (77). Die Valenzschwingungen der S-O-Einfachbindung (916, 865 cm^{-1}) sind erwartungsgemäß stark nach niederen Wellenzahlen verschoben. Asymmetrische und symmetrische SO_2O^*-Deformationsschwingung liegen relativ hochfrequent, aber in den aus den Spektren der Ausgangsverbindung bekannten Bereichen.

Im unteren Bereich des Spektrums erfolgt die Zuordnung in Analogie zu den Spektren des $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$-Typs. Präzise Daten wären nur durch ein Ramanspektrum zu erlangen, welches - bedingt durch die schlechten Streuqualitäten der Probe - nicht registriert werden konnte.

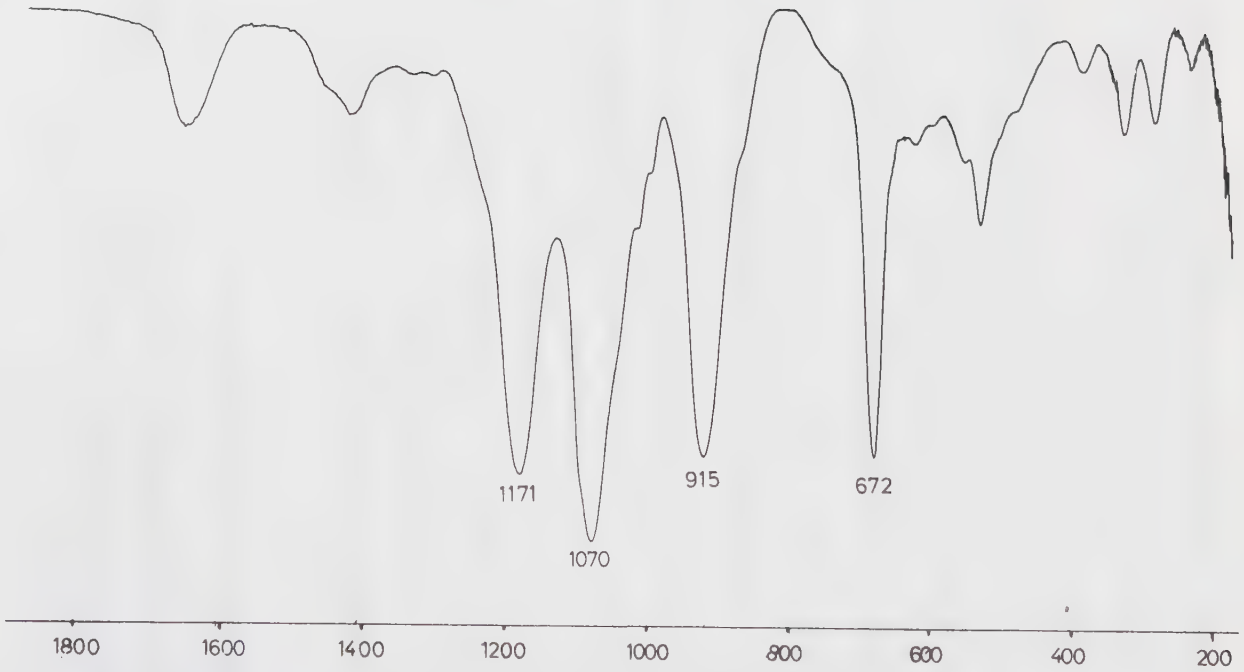


Abb. III. 3. 4. 1. 1. Das Infrarotspektrum von $K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2^-)_2]$

(CsI-Preßling)

Die Lage der Pt-S-Valenzschwingung geht aus dem Spektrum nicht eindeutig hervor. Zwar käme eine Bande bei 225 cm^{-1} in Betracht, diese liegt jedoch mit dem Wissen um den trans-Einfluß des Ethylendisulfitliganden bei zu niedriger Frequenz.
Hochfrequent verbleiben die symmetrische und asymmetrische Pt-Cl-Valenzschwingung. Demnach ist eine Überlappung der Pt-S-Valenzschwingung mit der im gleichen Frequenzbereich liegenden symmetrischen Pt-Cl-Valenzschwingung wahrscheinlich. Eine end-

Tab. III. 3. 4. 1. 1. Zuordnung des Infrarotspektrums von $K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2-)_2]$

	Zuordnung		Zuordnung
2935 m	ν (CH_2)	864 sh	ν_s(S-O)
2875 w		720 sh	d_{as}(SO_2O^*)
1450 sh	d(CH_2)	672 vs	
1417 w		612 vw	d_s(SO_2O^*)
1326 vw		545 vw	
1298 vw		521 m	d_{as}(S-O-C)
1214 sh	ν_{as}(SO_2)	464 sh	d_s(S-O-C)
1171 vs		375 w	t(S-O-C)
1082 sh	ν_s(SO_2)	317 m	ν_{as}(Pt-Cl)
1070 vs		275 m	ν_s(Pt-Cl) und
1007 vw	ν(C-O) bzw.		ν(Pt-S)
989 vw	ν(C-C)	225 w	Gerüst
915 vs	ν_s(S-O)		

gültige Klärung kann wiederum nur das Ramanspektrum bringen, in welchem die Pt-S-Valenzschwingung stark auftreten sollte.
Die Lage der Pt-Cl-Valenzschwingungen bei 317 und 275 cm^{-1} belegt den im Vergleich zum Hydrogendisulfitoliganden gesunkenen trans-Einfluß der Ethylendisulfitgruppe (Erklärung analog zu Monoalkylsulfitokomplexen, vgl. III. 2. 4. 6.), welcher allerdings den trans-Einfluß nicht verbrückter Alkylsulfitliganden übertrifft (vgl. cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5); III. 3. 1. 2.).

Die für Monoalkylsulfitokomplexe (vgl. III. 2. 4. 6.) schlüssige Verknüpfung des +I-Effektes der Alkylgruppe mit dem beobachteten trans-Einfluß ist nach folgender Überlegung ableitbar: Da sich zwei Sulfitgruppen den +I-Effekt der Ethylenbrücke teilen müssen, würde auf jede der +I-Effekt einer Methylengruppe einwirken, d.h. der trans-Einfluß müßte unter dem des Methylsulfitliganden liegen. Betrachtet man hingegen den polarisierenden Effekt der Sulfitgruppen auf das jeweils zweite Kohlenstoffatom, so ist ein dem +I-Effekt der Ethylgruppe überlegener +I-Effekt der Ethylenbrücke verständlich. Damit ergibt sich die Reihenfolge des trans-Einflusses für Alkylsulfitliganden (die starke H-Brücke in $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ wird als einfachster organischer Rest betrachtet):

$$Me < Et < CH_2 < (H)$$

III. 4. Sulfitoplatinate

III. 4. 1. Reaktivität von $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ gegenüber Säuren und Basen

Im Zusammenhang mit der Synthese von Alkylsulfitokomplexen des Typs cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = Me, Et, CH_2-) aus dem Hydrogenbissulfitokomplex cis-$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ wurde dessen Reaktivität gegenüber Säuren und Basen überprüft.
Insbesondere warf sich die Frage auf, ob sich Trikalium cis-Dichloro(hydrogenbissulfito)platinat(II) zum Bishydrogensulfitokomplex $K_2[PtCl_2(SO_2OH)_2]$ protonieren läßt - welcher als Zwischenstufe bei der unter Säurezusatz ablaufenden Veresterung angenommen werden muß (vgl. III. 3. 1.) - oder ob durch Basenzusatz der korrespondierende Disulfitokomplex $K_4[PtCl_2(SO_3)_2]$ dargestellt werden kann.

Hierzu wurde eine wässerige Lösung des Hydrogenbissulfitokomplexes (Start-pH = 3,0) mit $HClO_4$ auf pH = 1 eingestellt, vom ausgefallenen $KClO_4$ abfiltriert und das Ramanspektrum der klaren Lösung vermessen. Es zeigte sich, daß sich die Lage der ν_s(Pt-Cl) beim Übergang zu niederen pH-Werten erwartungsgemäß zu höheren Wellenzahlen verschiebt (pH = 3,0: ν_s(Pt-Cl) = 308 cm^{-1}; pH = 1,0: ν_s(Pt-Cl) = 313 cm^{-1}).
Dieser Befund kann durch die Annahme einer Protonierung des Hydrogenbissulfitliganden, welche nach

$$cis\text{-}K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}] + HClO_4 \longrightarrow cis\text{-}K_2[PtCl_2(SO_2OH)_2] + KClO_4$$

zur Bildung eines Bis(hydrogensulfito)komplexes führt, erklärt werden. In $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ stehen beide Chlorliganden in trans-Stellung zum Hydrogenbissulfitliganden, wobei dessen nachgewiesen starker trans-Einfluß zu einer Verlängerung der Platin-Chlor-Bindung mit daraus resultierender Verschiebung der Platin-Chlor-Valenzfrequenzen zu niederen Wellenzahlen führt (6, 27).

Der Hydrogensulfitligand sollte - bedingt durch seine niedrigere negative Ladung - einen schwächeren trans-Einfluß ausüben, die Frequenzen der Platin-Chlor-Schwingungen daher ansteigen. Weitere Untersuchungen im Bereich pH = 1-3 ergaben, daß das Ausmaß des Anstiegs offenbar durch schnellen Protonenaustausch in Lösung fließend ist. Es sollte nur vom Protonierungsgrad abhängen. Ab pH = 1,5 liegt offenbar ausschließlich der Bis(hydrogensulfito)-komplex vor, da bei Erniedrigung des pH-Werts kein weiterer Anstieg der Frequenz der ν_s(Pt-Cl) beobachtet wird.

Bei pH = 1 durchgeführte Fällungen mit Aceton lieferten Substanzgemische, deren Infrarotspektren nicht interpretierbar waren. Ramanspektren waren nicht erhältlich. Wurde mit para-Toluolsulfonsäure angesäuert, so ergab die Fällung nicht umgesetztes Edukt.

Um zusätzliche Informationen über den Stabilitätsbereich von $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ zu erhalten, wurde eine wässerige Lösung mit KOH titriert. Der pH-Wert der Lösung ($C = 10^{-3}$ mol/l) beträgt 3,0. cis-$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ stellt demnach eine starke Säure dar, welche in Wasser vollständig dissoziiert. Die Titrationskurve

weist zwei Wendepunkte bei pH = 5 und pH = 9 auf. Der erste Wendepunkt sollte der Neutralisation des Hydrogenbissulfitprotons nach

$$cis\text{-}K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}] + KOH \longrightarrow cis\text{-}K_4[PtCl_2(SO_3)_2] + H_2O$$

entsprechen. Obwohl der Verbrauch an KOH der Menge an eingesetztem Komplex entsprach, war die Bildung der Disulfitoverbindung $cis\text{-}K_4[PtCl_2(SO_3)_2]$ nicht zwingend notwendig. Da bei der Deprotonierung des Hydrogenbissulfitliganden die negative Ladung um eine Einheit steigt, sollte der größere trans-Einfluß und trans-Effekt der Sulfitgruppen in Lösung zur Labilisierung eines oder beider Chloridliganden ausreichen. Nach

$$cis\text{-}K_4[PtCl_2(SO_3)_2] + H_2O \longrightarrow cis\text{-}K_3[PtCl(SO_3)_2(H_2O)] + KCl$$

$$cis\text{-}K_3[PtCl(SO_3)_2(H_2O)] + H_2O \longrightarrow cis\text{-}K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2] + KCl$$

ist die Bildung von Mono- bzw. Diaquakomplexen möglich. Zwei Fällungen mit Aceton im postulierten Stabilitätsbereich des Dichlorodisulfitokomplexes bei pH = 7 und pH = 6 erbrachten weiße Substanzen, welche nach Aussage der Infrarot- und Ramanspektren identisch sind. Wider Erwarten bildet sich jeweils das polymere Disulfitoplatinat $K_2[Pt(SO_3)_2]$, welches mit geringen Mengen einer nicht identifizierten Substanz verunreinigt ist. $K_2[Pt(SO_3)_2]$

kann durch Umkristallisation aus Wasser rein erhalten werden.

Diese Resultate zeigen, daß sich der Bildung des Diaquadisulfitokomplexes cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$ ein weiterer Reaktionsschritt anschließen muß, nämlich die Substitution der Aqualiganden durch die beiden cis-konfigurierten Sulfitgruppen eines weiteren Diaquadisulfitokomplexes.
In Analogie zur Struktur von $K_2[Pd(SO_3)_2] \cdot H_2O$ (7) wird für $K_2[Pt(SO_3)_2]$ eine Verknüpfung zur unendlichen Kette über jeweils ein Sauerstoffatom eines über Schwefel koordinierten Sulfitliganden angenommen. Die Sulfitgruppen fungieren als zweizähnige Liganden.

Die Bildung des polymeren Disulfitoplatinats kann durch Zugabe von HCl (C = 0,01 mol/l) zum erhaltenen Produktgemisch reversibel gestaltet werden. Nach Fällung mit Aceton bei pH = 2,0 wird in 74% Ausbeute cis-$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ isoliert.
Die Darstellung des analogen Dibromokomplexes ist auf diesem Wege nicht möglich. Bei gleicher Reaktionsführung bewirkt der Zusatz von HBr den Effekt einer Umkristallisation. Man erhält reines Disulfitoplatinat.

Nach den bisherigen Ergebnissen liegen im Bereich pH = 5,0-9,0 komplizierte Gleichgewichtsreaktionen zwischen Mono- und Diaquadisulfitoplatinaten und dem polymeren Disulfitoplatinat vor. In Lösung sind daher Mehrkernkomplexe der Zusammensetzung $K_x[(H_2O)_2(Pt(SO_3)_2)_nPt(H_2O)_2]$ ($n \geq 1$; $x = 4n - (2n + 2)$) anzunehmen, welche als Zwischenprodukte der Bildung des polymeren

Disulfitoplatinat(II) aufgefaßt werden können. Bei längeren Reaktionszeiten ist ein kontinuierlicher Aufbau dieser Kettenmoleküle wahrscheinlich, da sich $K_2[Pt(SO_3)_2]$ langsam in Form eines weißen Pulvers abscheidet. Bei kurzen Reaktionszeiten - wie sie bei einer Titration gegeben sind - sollte das Gleichgewicht daher auf der Seite der Mono- und Diaquadisulfitokomplexe $K_3[PtCl(SO_3)_2(H_2O)]$ und $K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$ liegen.

Der zweite Wendepunkt der Titrationskurve bei pH = 9,0 muß daher der Neutralisation eines Protons aus dem Monoaquakomplex nach

$$K_3[PtCl(SO_3)_2(H_2O)] + KOH \longrightarrow K_4[PtCl(SO_3)_2(OH)] + H_2O$$

bzw. aus dem Diaquakomplex

$$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2] + KOH \longrightarrow K_3[Pt(SO_3)_2(OH)(H_2O)] + H_2O$$

entsprechen. Zwei Fällungen mit Aceton bei pH = 11 und pH = 13 lieferten weiße, an Luft zu einem gelben Öl zerfließende Pulver, welche nach Auswertung der Infrarot- und Ramanspektren und der Analysenergebnisse die Zusammensetzung cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$ besitzen.

Zusammenfassend bestätigt die Protonierbarkeit von cis-$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$, daß der Bis(hydrogensulfito)komplex $K_2[PtCl_2(SO_2OH)_2]$ als reaktive Zwischenstufe auf dem Weg zu Bis(alkylsulfito)komplexen cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ anzunehmen ist.

III. 4. 2. Die Schwingungsspektren von cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$

Ein Vergleich des Infrarotspektrums mit den Spektren von $K_2[Pt(SO_3)_2]$ (27), $K_2[Pt(SO_3)_2] \cdot H_2O$ (27) und cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$ (27) belegt die Funktion der Wassermolekeln als Aqualiganden. Die Zuordnung der einzelnen Schwingungen bereitet im oberen Frequenzbereich keine Schwierigkeiten. Das Spektrum ist klar in SO-Valenz- und SO-Deformationsschwingungsbereich getrennt. Die cis-Konfiguration der Sulfitgruppen in der Ausgangsverbindung bleibt erhalten und führt zu einer Aufspaltung der symmetrischen SO-Valenzschwingungen (die korrespondierende trans-Verbindung kann ein Inversionszentrum besitzen; in den Spektren müßte daher Alternativverbot gefunden werden). Andererseits beweist die fehlende Aufspaltung des SO-Valenzschwingungsbereichs in Schwingungen einer SO_2-Gruppe mit Doppelbindungsanteilen bei höheren und von einfachen S-O-Bindungen bei tieferen Frequenzen (man vergleiche mit den Schwingungsformen der Alkylsulfitokomplexe), daß die Sulfitgruppen als einzähnige S-gebundene Liganden fungieren.
In allen bisher spektroskopisch untersuchten Sulfitoplatinaten(II) und -palladaten(II) mit gleichwertigen S-O-Bindungen (8, 11, 26, 27) findet sich die asymmetrische SO-Valenzschwingung bei höheren Wellenzahlen als die symmetrische. Die letztere besitzt größere Intensität im Ramanspektrum und ist daher einfach zuzuordnen.

Die SO-Deformationsschwingungen liegen in den auch für ionische Sulfite charakteristischen Frequenzbereichen von 680-640 cm^{-1}

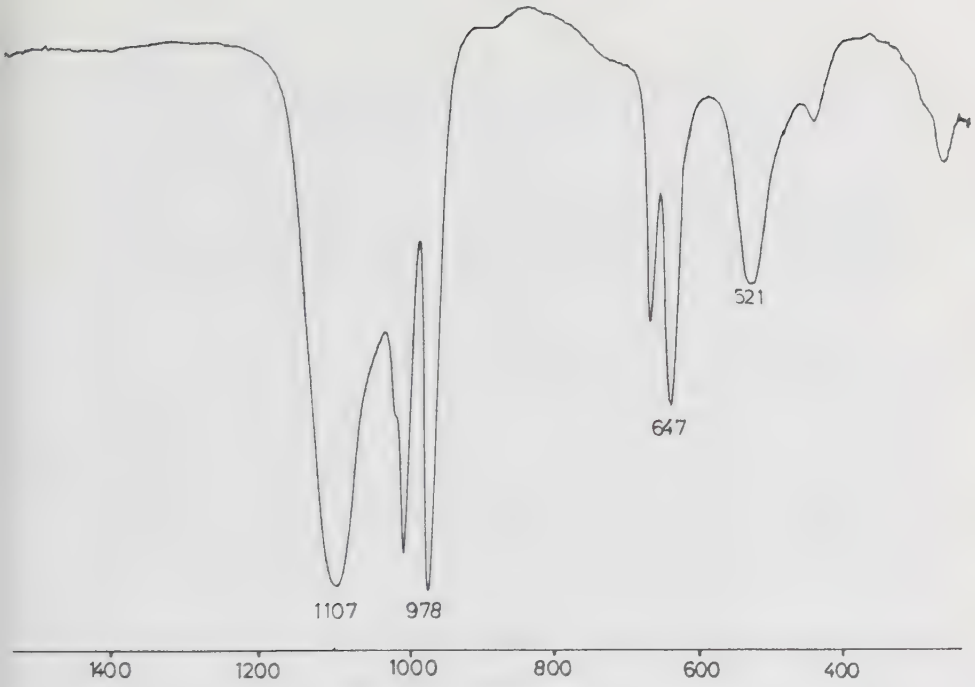


Abb. III. 4. 2. 1. Das Infrarotspektrum von

cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$ (CsI-Preßling)

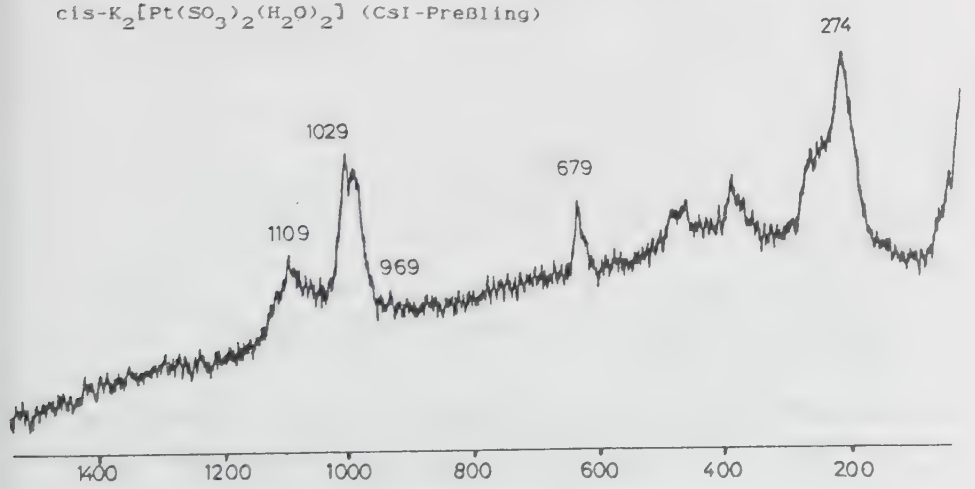


Abb. III. 4. 2. 2. Das Ramanspektrum von

cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$

Tab. III. 4. 2. 1. Zuordnung der Infrarot und Raman-Frequenzen von cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$

IR	R	Zuordnung
1107 vs	1109 s,b	$\nu_{as}(SO_3)$
1012 sh	1029 vs	$\nu_{s}(SO_3)$
1010 vs	1014 vs	
978 vs	969 w	
895 vw		ν(S-O) verbrückend
740 vw		$w(H_2O)$
677 s	672 s	$d_s(SO_3)$
647 s	656 sh	
521 m	533 m	$d_{as}(SO_3)$
	512 m	
452 w	453 m	ν(Pt-O)
310 sh	324 sh	$r_{i.p.}(SO_3)$
285 sh	298 sh	$r_{o.o.p.}(SO_3)$
270 m	274 vs	ν(Pt-S)

für die symmetrische und um 500 cm^{-1} für die asymmetrische Schwingung (106-111).

Im niederfrequenten Teil des Ramanspektrums ist die Pt-S-Valenzschwingung aufgrund ihrer bekannten, starken Intensität bei 274 cm^{-1} zu lokalisieren.

Der übliche Bereich für die Rocking-Schwingungen der Sulfitgruppe reicht von ca. 280 cm^{-1} bis wenig oberhalb von 300 cm^{-1}. Die

in-plane-Schwingung liegt höherfrequent als die out-of-plane-Schwingung.

Eine Bande bei 452 cm^{-1} wird der Pt-O-Valenzschwingung zugeordnet. Die niederfrequente Lage der Schwingung deutet auf eine Bindungsschwächung durch den trans-Einfluß der Sulfitliganden hin.

Die Schwingungen der Aqualiganden werden häufig nur unvollständig registriert. Die Zuordnung einer Bande bei 740 cm^{-1} zur wagging-Schwingung erfolgt versuchsweise.

Damit verbleibt eine schwache Bande im Infrarotspektrum bei 895 cm^{-1}. Diese liegt im Bereich verbrückender Sulfitgruppen, könnte allerdings ebenfalls durch die Ausbildung starker Wasser-

Tab. III. 4. 2. 2. Klassifizierung von H-Brückenbindungen im System O···H···O

H-Brückenstärke	v(OH)	r(O···O)/pm
schwach	>3200	>270
mittel	3100 - 2800	270 - 260
stark	2700 - 700	<260

serstoffbrückenbindungen erklärt werden. Nach NOVAK (112 und dort zitierte Literatur), lassen sich OH-Brückensysteme entsprechend der OH-Schwingungsfrequenz in drei Kategorien einteilen (Tab. III. 4. 3. 2.)

Für $Pd(SO_3)(H_2O)_3$ wurden sowohl schwache als auch mittelstarke H-Brücken diskutiert (26). Des weiteren besitzt diese Verbindung eine ausgeprägte Tendenz zur Umwandlung der terminalen in verbrückende Sulfitliganden (26). Das Infrarotspektrum von cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$ liefert hingegen keine Indizien für Wasserstoffbrückenbindungen. Der ν(OH)-Bereich zeigt eine starke Absorption bei ca. 3400 cm^{-1}, welche für endständige Wasserstoffatome typisch ist. Ebenso ist die Bande der Wasserdeformationsschwingung (1640 cm^{-1}) nicht hochfrequent verschoben.
Im Gegensatz zu $Pd(SO_3)(H_2O)_3$ ist in cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$ eine Schwächung beider Pt-O-Bindungen durch den trans-Einfluß der Sulfitgruppen und damit ein größerer Abstand zwischen den Sauerstoffatomen der Sulfit- und Aqualiganden zu erwarten. Intramolekulare H-Brücken werden wenig wahrscheinlich, intermolekulare sind andererseits nicht ausgeschlossen.
Die noch nicht zugeordnete schwache Bande bei 895 cm^{-1} sollte daher als ein Hinweis auf koordinationspolymere Komplexe mit verbrückenden Sulfitgruppen gewertet werden. Der Frequenzunterschied im Vergleich zur Lage der S-O-Einfachbindungsschwingung in $K_2[Pt(SO_3)_2]$ (905 cm^{-1}) könnte auf unterschiedliche Verknüpfungsarten der Sulfitliganden hindeuten, z.B. könnten beide Sulfitgruppen an zwei verschiedene Platinatome koordinieren. Dies ergäbe dreidimensional variable Netzstrukturen.

III. 4. 3. Ein neuer Syntheseweg für $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ und cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Umsetzungen der "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen mit Ammoniak. Das Ziel dieser Arbeiten war es, die Reaktivität der postulierten Zweikernverbindung $H_2[Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2]$ abzuschätzen und Alkylsulfitokomplexe mit bandenarmen Spektren zu isolieren. Da die Versuche vor der umfassenden Untersuchung der "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen durch Umsetzung mit Triphenylphosphan durchgeführt wurden, enthält die Reihe der verwendeten Alkohole neben Methanol und Ethanol auch das nicht - bzw. ungenügend - veresterungsfähige n-Oktanol.
Bereits nach dreiminütigem Einleiten von Ammoniak scheiden sich weiße Substanzen aus den jeweiligen Lösungen ab. Es zeigte sich, daß sich nicht nach

$$H_2[Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2] + 6\ NH_3 \longrightarrow 2\ trans\text{-}PtCl(SO_2OR)(NH_3)_2 + 2\ NH_4Cl$$

in Analogie zur Umsetzung von $PtCl_2(PR_3)_2$ mit Aminen (114) Alkylsulfitodiamminchloroplatin(II)-Komplexe bilden, sondern daß das in Lösung vorhandene Schwefeldioxid den Reaktionsweg in Abhängigkeit vom eingesetzten Alkohol kontrolliert. Aus n-Oktanol wird ausschließlich der Tetrasulfitokomplex $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ isoliert. Die Umsetzung in Ethanol liefert ein Produktgemisch, das wahrscheinlich aus $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ und cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$ steht und mit 2N NH_3-Lösung vollständig zu cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$ abreagiert. Ebenso ist die geringe Löslich-

keit von $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ in ammoniakgesättigtem Methanol ausreichend, um - teilweise in Suspension - innerhalb von vier Stunden bei Raumtemperatur cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$ zu ergeben. Die in Ethanol angedeutete Tendenz zur Weiterreaktion des Tetrasulfitoplatinats(II) führt in Methanol zur Reindarstellung des cis-Diammindisulfitoplatinats(II). Die kurzen Reaktionszeiten (ca. 15 min.) legen die Annahme nahe, daß die Löslichkeit des Tetrasulfitoplatinats(II) bei der in situ erfolgenden Darstellung größer als bei Lösungsversuchen nach vollständiger Ausfällung ist (113), mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge des Alkohols (abnehmender Polarität) geringer wird und spätestens in n-Oktanol (Kettenlänge ≥ 8) nicht mehr zur Fortsetzung der Reaktion ausreicht.

Als sulfitübertragende Substanz ist $(NH_4)_2SO_3$ anzunehmen, das nach

$$2\ NH_3 + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ (NH_4)_2SO_3$$

gebildet wird (115) (das benötigte Wasser stammt aus dem ungetrockneten Ammoniak).
Da Tetrasulfitoplatinat als Zwischenprodukt nachgewiesen wurde, muß für Methanol und Ethanol ein vollständiger Abbau der in Lösung postulierten Alkylsulfitoverbindung $H_2[Pt_2Cl_4(SO_2OR)_2]$ stattfinden, wobei der Alkylsulfitligand mit Wasser - vermutlich unter Säurekatalyse - zum Hydrogensulfitliganden abreagiert und mit überschüssigem Ammoniak deprotoniert wird. Ein direkter Austausch Alkylsulfit/Sulfit könnte durch die gute Löslichkeit des

Alkylsulfitions in Alkohol begünstigt sein. In Oktanol kann eine Substitution der schwach gebundenen Solvatliganden (in $PtCl_2(ROH)_2$; vgl. III. 2. 4. 8.) durch Sulfit erfolgen.
Die Charakterisierung von $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ erfolgte über Analysendaten und Vergleich mit den Schwingungsspektren bekannter Tetrasulfitoplatinate (27). Die Spektren von cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$ waren mit den von BAUER (27) vermessenen identisch.
Bisher wurden Tetrasulfitoplatinate(II) $M_6[Pt(SO_3)_4]$ (M = Na, K) durch Einleiten von Schwefeldioxid in wässerige Lösungen von H_2PtCl_4 und Neutralisation mit dem betreffenden Carbonat dargestellt (27). Die Umsetzung der Tetrasulfitoplatinate(II) in Wasser mit Ammoniaklösung stellt - in Einklang mit dem starken trans-Effekt des Sulfitliganden - den üblichen Zugang zu cis-Diammindisulfitoplatinaten(II) dar.

Die Darstellungen von $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ und cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$ sind Beispiele einer lösungsmittelkontrollierten Produktbildung. Im Vergleich mit den bisherigen Verfahren bieten die neuen Synthesewege den Vorzug einer einfachen Reaktionsführung bei Raumtemperatur und gesteigerte Ausbeuten.
In Kapitel III. 4. 5. wird über eine Anwendung dieses Reaktionsprinzips zur Synthese eines Ethylendiaminkomplexes berichtet.

III. 4. 4. Ein einfacher Syntheseweg für $Rb_2[Pt(SO_3)_2]$

Innerhalb einer Versuchsreihe zur Veresterung von cis-$Rb_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ wurde eine kalt gesättigte, heiße (340 K) wässerige Lösung mit einer katalytischen Menge para-Toluolsulfon- ($C_{Komplex} : C_{Säure} = 30 : 1$) versetzt und das dreifache Volumen an siedendem Methanol langsam zugegeben. Beabsichtigt war eine säurekatalysierte, thermisch beschleunigte Synthese des Bis(alkylsulfito)dichloroplatinats(II) cis-$Rb_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (vgl. III. 3. 1.). Statt dessen wirkt Methanol als ausgezeichnetes Fällungsreagenz für das Disulfitoplatinat(II) $Rb_2[Pt(SO_3)_2]$. Obwohl die Synthese von Alkylsulfitokomplexen auf diesem Wege - bedingt durch die schlechten Löslichkeiten sowohl des Edukts als auch des Produkts in Alkohol - scheiterte, könnte diese Art der Reaktionsführung für die Synthese weiterer Disulfitoplatinate von Bedeutung sein.

Bisher wurden Disulfitoplatinate durch Einleiten von Schwefeldioxid in wässerige Lösungen von $M_2[Pt(OH)_6]$ (M = K; Rb) dargestellt (27). Ihre Bildung konnte aber auch - in geringen Mengen - durch Erhitzen konzentrierter Lösungen von cis-$M_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ (M = K, Rb) bzw. $K_4[Pt\{(SO_3)_2H\}_2]$ nach

$$2\ K_4[Pt\{(SO_3)_2H\}_2] \longrightarrow K_2[Pt(SO_3)_2] + K_6[Pt(SO_3)_4] + 2\ SO_2 + 2\ H_2O$$

erzielt werden. Die Verwendung von Methanol verschiebt das in Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur anzunehmende Gleichge-

wicht zwischen cis-$Rb_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ und $Rb_2[Pt(SO_3)_2]$ vollständig auf die Seite des Disulfitoplatinats(II) bzw. fällt die schwerer lösliche Verbindung - die ständig nachgebildet werden muß - selektiv aus. Die Isolierung des wasserfreien Disulfitoplatinats ist auf das schwach saure Reaktions-medium zurückzuführen (27).

Eine Kontrollfällung unter gleichen Bedingungen mit Aceton -jedoch ohne Säurezusatz - ergab neben unumgesetztem Edukt eine geringere Menge $Rb_2[Pt(SO_3)_2]$, das aufgrund seiner geringeren Löslichkeit abgetrennt werden konnte. Die Identifizierung erfolgte anhand der Analysendaten und Spektrenvergleich (27).

III. 4. 5. Darstellung von cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$

Über Ethylendiamindisulfitoplatinate(II) berichtete Gurin (116). Die analogen Palladiumverbindungen sind bei EARWICKER (117) beschrieben. Im eigenen Arbeitskreis wurden schwingungsspektrometrische Untersuchungen an neutralen und anionischen Ethylendiaminsulfitoverbindungen des Palladiums von RAIDEL (118) durchgeführt. Aus der Reihe der Ethylendiaminsulfitopalladate $M_2[Pd(SO_3)_2en]$ (M = Na, K, Rb, Cs, 1/2 Ba) wurde für M = Na eine Strukturbestimmung vorgenommen (118, 138). Die Festkörperschwingungsspektren der analogen Platinverbindung $K_2[Pt(SO_3)_2en] \cdot 2\ H_2O$ wurden ebenfalls von RAIDEL (118) vermessen.

Verbindungen dieses Typs sind aus Disulfito- bzw. Tetrasulfitoplatinaten(II) und -palladaten(II) darstellbar. Ebenso kann

Ethylendiamin als zweizähniger Chelatligand einzähnige Aminliganden - z.B. aus cis-$M_2[Pd(SO_3)_2(NH_3)_2]$ verdrängen (117).

Die eigene Synthese von cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$ wurde auf dem neuen Reaktionsweg über die "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösung in Analogie zur Darstellung der korrespondierenden Aminkomplexe durchgeführt (vgl. III. 3. 4.). Das Ergebnis der Reaktion belegt, daß die als Sulfitüberträger anzunehmenden Sustanzen $(enH)_2SO_3$ oder $(enH_2)SO_3$ in ihrer Reaktivität mit $(NH_4)_2SO_3$ vergleichbar sind. Obwohl auf eine Durchführung der Reaktion in n-Oktanol verzichtet wurde, ist $(enH)_6[Pt(SO_3)_4]$ als analoges Zwischenprodukt anzunehmen.
Ebenso hat die Wahl des Alkohols Einfluß auf die Produktzusammensetzung. In Methanol entsteht die analysenreine Zielsubstanz cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$, während aus Ethanol ein weißes Pulver ausfällt, dessen N, C, H-Werte zu niedrig liegen. Auf spektroskopischem Wege ließ sich eine Beteiligung von $(enH)_6[Pt(SO_3)_4]$ am Produktgemisch nicht nachweisen. Daher wurde es wiederum in Ethanol suspendiert und mit einem etwa zehnfachen Überschuss an Ethylendiamin vier Stunden gerührt. Erwartungsgemäß entstand cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$. Auffallend ist, daß sich die Spektren aller Produkte bis auf geringe Intensitätsunterschiede - im Gegensatz zu den Analysenwerten - nicht unterscheiden. Eine Erklärung müßte die Entstehung von cis-$(enH_2)[Pt(SO_3)_2en]$ postulieren, welches mit einem weiteren Mol Ethylendiamin cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$ bilden könnte. Verbindungen mit dem Ethylendiammoniumdikation sind bekannt (119), werden allerdings in stark sauren, wässerigen Lösungen gebildet.

Die Darstellung von cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$ beweist, daß die Synthese weiterer Aminkomplexe des Typs cis-$(aH)_2[Pt(SO_3)a_2]$ (a = Amin) via "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösung möglich sein sollte.

III. 4. 5. 1. Spektrendiskussion für $(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$

Die Schwingungen des Pten-Fragments in $(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$

Die Daten des Infrarot- und Ramanspektrums sind in Tab. III. 4. 6. 5. 1. enthalten. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den Schwingungsspektren von $K_2[Pt(SO_3)_2en]\cdot 2\ H_2O$ (118) und der analogen Palladium(II)-Verbindung $Na_2[Pd(SO_3)_2en]\cdot 4\ H_2O$. Die Kristallstruktur dieser Verbindung liegt vor (118, 138). Das Anion $[Pd(SO_3)_2en]^{2-}$ ist quadratisch-planar von zwei cis-ständigen Schwefelatomen der einzähnig gebundenen Sulfitliganden umgeben. Die Verbindung kristallisiert mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle in der Raumgruppe Pnma.

Der wesentliche Unterschied zu Verbindungen mit ausschließlich komplex gebundenen Ethylendiaminliganden besteht in der Schwierigkeit, die Banden des Kations enH^+ zu separieren. Diese überlagern speziell im Deformationsbereich der NH_2-Gruppe die interessierenden Schwingungen und führen zu Bandenverbreiterung. Ein weiteres Problem stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar, welche sich ebenfalls im Bereich der NH_2-Valenz- und NH_2-Deformationsschwingungen auswirken können.
Unter der Annahme, daß NH_2-Banden stärker absorbieren als NH_3^+-Banden, wird die asymmetrische NH_2-Valenzschwingung bei 3345 cm^{-1} zugeordnet. Etwas tiefer liegen die symmetrischen NH_2-

Valenzschwingungen.

Die CH_2-Valenzschwingungen des Liganden und des Kations erscheinen gemeinsam als äußerst schwache Banden im Infrarot- und als mittelstarke, breite Banden im Ramanspektrum. Gleiches gilt für die CH_2-Deformationsschwingungen in den bekannten Bereichen bei 1456 cm^{-1} (Deformation), 1393 cm^{-1} und 1362 cm^{-1} (wagging), 1323 cm^{-1} (twisting) und 885 cm^{-1} (rocking).

Tieffrequent geht die Absorption der NH_2-Valenzschwingungen in den Frequenzbereich mittelstarker H-Brückensysteme über, welche sich bis ca. 2550 cm^{-1} erstrecken. Da in $(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$ sowohl H-Brücken zwischen Sulfit-O-Atomen und N-Atomen des Chelatliganden und der Kationen enH^+, als auch intermolekulare H-Brükken möglich sind, sind deren unterschiedliche Frequenzen und damit Bindungsstärken (vgl. Tab. III. 4. 2. 2.) erklärbar.

Im charakteristischen Deformationsbereich des Ethylendiaminliganden werden drei mittelstarke, breite Absorptionen beobachtet. Aus den eingangs genannten Gründen ist eine exakte Zuordnung nicht möglich. Dies gilt auch für die NH_2-wagging und NH_2-rocking-Moden.

Die N-C- und C-C-Valenzschwingungen sind in den Bereichen 1100-1000 cm^{-1} und 1000-880 cm^{-1} zu erwarten. In dieser Region dominieren die SO-Valenzschwingungen der Sulfitliganden. Eine Schulter bei 986 cm^{-1} wird der C-C-Valenzschwingung versuchsweise zugeordnet (993 cm^{-1} für $PtCl_2en$ (120)).

Ein Literaturvergleich mit Ethylendiaminplatin(II)-Komplexverbindungen PtX_2en (X = Cl, Br, I) (120) zeigt, daß die Pt-N-Valenzschwingungen in den Bereichen 520-550 cm^{-1} und 440-470 cm^{-1} auftreten.

Die intensivere, höherfrequente Bande im Ramanspektrum von $(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$ bei 526 cm^{-1} entspricht der symmetrischen Schwingung und überlappt mit der asymmetrischen SO_3-Deformationsschwingung. Eine Separierung der beiden Banden scheiterte an den schlechten Streueigenschaften der Substanz. (Auch im Ramanspektrum von $K_2[Pt(SO_3)_2en] \cdot 2\ H_2O$ wird Bandenüberlappung regi-

Tab. III. 4. 5. 1. 1. Schwingungsfrequenzen des Pten-Fragments und der Kationen enH^+ in cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$

IR	R	Zuordnung	IR	R	Zuordnung
3450 sh			1505 sh		
3345 sh	3373 vw	$\nu_{as}(NH_2)$	1456 m	1468 m	$d(CH_2)$
3190 s,b	3225 w,b	$\nu_s(NH_2)$	1393 w,b		$w(CH_2)$
3105 s,b	3122 w,b		1362 w		
2970 vw	2953 s,b	$\nu_s(CH_2)$ +	1323 w	1325 w	$t(CH_2)$
2865 vw	2888 m,b	$\nu_{as}(CH_2)$	1298 sh	1293 vw	$w(NH_2)$
2730 b,sh		intra-	986 sh		$\nu(C-C)$
2637 b,sh		bzw.	885 vw	887 m	$r(CH_2)$
2600 m,b		intermole-	560 sh		d(Ring)
2595 m,b		kulare	526 s	526 vs	$\nu_s(Pt-N)$
2460 sh		H-Brücken	445 w	448 vs	$\nu_{as}(Pt-N)$
1636 sh		$d(NH_2)$	335 w,sh	334 w,sh	$d(PtN_2)$
1606 s,b					
1548 m					

striert, die ν(Pt-N) tritt jedoch hochfrequent verschoben auf (541 cm^{-1} (118)).

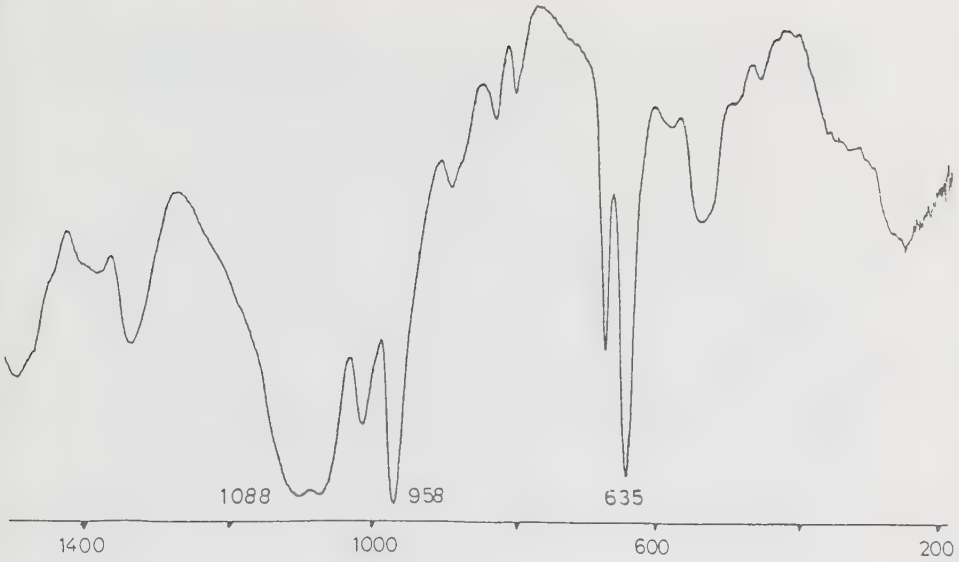
Die asymmetrische Pt-N-Valenzschwingung liegt bei 448 cm^{-1} (in $K_2[Pt(SO_3)_2en] \cdot 2\ H_2O$: 450 cm^{-1}). Obwohl hier ein anionischer Komplex vorliegt, kann dem Sulfitliganden nur ein schwacher trans-Einfluß zugesprochen werden. Er entspricht annähernd dem des Iodliganden (ν(Pt-N) in PtI_2en: 524, 444 cm^{-1}).

Die Lagekonstanz der SO_3-rocking-Schwingung läßt die Zuordnung der PtN_2-Deformationsschwingung bei 334 cm^{-1} im Ramanspektrum zu.

Die Schwingungen des cis-$Pt(SO_3)_2$-Fragments in $(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$

Tab. III. 4. 5. 1. 2. enthält die Schwingungsfrequenzen der Sulfitgruppen in den Festkörperschwingungsspektren von $(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$.

Die relativ hohen Frequenzen der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen ν(SO_3) belegen die S-Koordination der Sulfitliganden. Andererseits kann eine verbrückende Funktion der Sulfitgruppen (vgl. $K_2[Pt(SO_3)_2]$ (27)) ausgeschlossen werden, da diese zu einer größeren Aufspaltung der SO-Valenzschwingungen führen würde. Erwartungsgemäß tritt die symmetrische Valenzschwingung in den Ramanspektren mit hoher, die asymmetrische mit niedriger Intensität auf. Beide Deformationsschwingungen d(SO_3) liegen in den für cis-Disulfitoplatinate(II) bekannten Frequenzbereichen (27). Im Ramanspektrum erscheint die Pt-S-Valenzschwingung mit bekannter, hoher Intensität (259 cm^{-1}).



III. 4. 3. 1. 1. Das Infrarotspektrum von $(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$

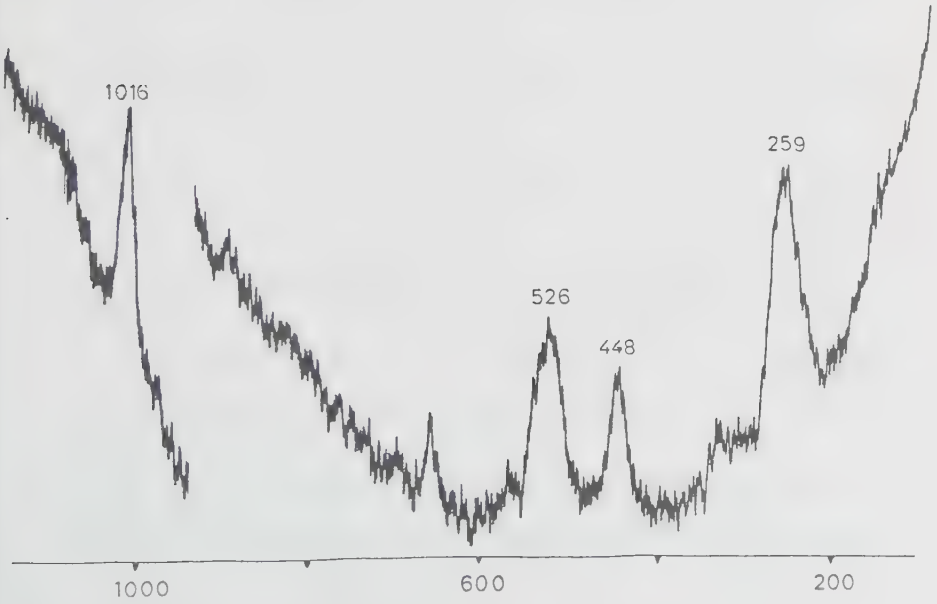


Abb. III. 4. 3. 1. 1. Das Ramanspektrum von $enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$

Tab. III. 4. 5. 1. 2. Zuordnung der Infrarot- und Ramanschwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des $Pt(SO_3)_2$-Fragments in $(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$

IR	R	Zuordnung	IR	R	Zuordnung
1088 vs,b		$\nu_{as}(SO_3)$	526 s	526 vs	$d_{as}(SO_3)$
1058 vs,b			475 sh		
1000 vs	1016 vs	$\nu_s(SO_3)$	320 w,sh	328 w,sh	$r(SO_3)$
958 vs	965 sh		260 sh	259 vs	ν(Pt-S)
662 vs	660 m		240 m		d(Gerüst)
653 sh		$d_s(SO_3)$			
635 vs					
605 sh					

IV. Experimenteller Teil

IV. 1. Arbeitsvorschriften

IV. 1. 1. Darstellung von $NaSO_2OCH_3$

Die Darstellung aus (78) wurde modifiziert: Nach portionsweiser Zugabe von 2,50 g Na (0,11 mmol) zu 50 ml Methanol bei ca. 262 K wird die Lösung schwach gerührt und ein Gemisch aus N_2 und SO_2 auf die Oberfläche der Flüssigkeit geblasen. Die Abscheidung von $NaSO_2OCH_3$ beginnt nach ca. 3 min in Form atlasglänzender, weißer Plättchen. (Längere Reaktionszeiten ohne Kühlung sind zu vermeiden). Eine nahezu quantitative Fällung erfolgt durch ca. 200 ml Et_2O, eine kurze Trocknung im Hochvakuum schließt sich an.
Ausbeute: 12.58 g $NaSO_2OCH_3$ = 98%

IV. 1. 1. 1. Umsetzung von $NaSO_2OCH_3$ mit H_2O an Luft

1,000 g $NaSO_2OCH_3$ (0,84 mmol) wird in 15 ml H_2O gelöst und 48 h an Luft gerührt (schwacher Geruch nach SO_2). Fällung mit 90 ml Aceton ergibt weiße Kristalle.
Ausbeute: 0,353 g Na_2SO_4 = 59% (bezogen auf Na)

IV. 1. 2. Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$-

Die Umsetzung der "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen mit PPh_3 in Anlehnung an (15) durchgeführt (über weitere Abweichungen wird bei dem betreffenden Alkohol berichtet):
200 ml ROH abs. werden innerhalb von 20 min langsam mit SO_2 gesättigt. Nach Zugabe von 120 mg $PtCl_2$ (0,45 mmol) wird die Sus-

pension gerührt, bis eine klare, farblose Lösung (für R = CH_3, C_2H_5, 2-C_3H_7 hellgelb) entstanden ist (R = CH_3: 3 d) und mit überschüssigem, in ca. 300 ml Et_2O gelöstem PPh_3 (1,35 mmol) versetzt. Bei Anwesenheit von trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ werden schwach gelbliche, ansonsten weiße Pulver isoliert. Diese werden mit jeweils 20 ml Aceton und Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute (R = CH_3): 268 mg trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ = 73%

IV. 1. 3. Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$

Durchführung analog zu IV. 1. 2. Die Reaktion in Ethanol benötigt 5 d.

a) Fällung mit in Et_2O gelöstem PPh_3 bei Raumtemperatur

Ausbeute: 252 mg (weißgelbes Gemisch aus trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$ und trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$)

Ausbeute nach Entfernung von trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ durch Waschen mit Benzol: 98,2 mg trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$ = 26%

b) Fällung durch Zugabe von in Et_2O gelöstem PPh_3 (232 K) zur Reaktionslösung (172 K)

Ausbeute nach Waschen mit Benzol: 251 mg trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$ = 67%

IV. 1. 4. Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OC_3H_7\text{-}2)(PPh_3)_2$

Durchführung analog zu IV. 1. 2. Die Herstellung der klaren, gelblichen "$PtCl_2$-SO_2-2-C_3H_7OH"-Lösung benötigt ca. 7 d. Nach

Fällung bei 172 K wird ein Gemisch aus trans-$PtCl(SO_2OC_3H_7\text{-}2)(PPh_3)_2$, cis- und trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ isoliert. trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ kann im Gegensatz zu cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ durch Waschen mit Benzol abgetrennt werden.

IV. 1. 5. Umsetzung der "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen mit PPh_3- (R = CH_2CH_2OH, $CH_2CH_2OCH_3$, n-C_5H_{11}, n-C_8H_{17}, $C_6H_5CH_2$)

Die Reaktionen wurden analog zu IV. 1. 2., die Fällungen bei 172 K durchgeführt. Die Produkte sind in Tab. III. 2. 4. 7. zusammengestellt. Die Reaktionszeiten für die Herstellung einer klaren "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösung variieren zwischen 10 d und 18 d (R, Reaktionszeit in d: CH_2CH_2OH, 10; $CH_2CH_2OCH_3$, 10; n-C_5H_{11}, 15; n-C_8H_{17}, 18; $C_6H_5CH_2$, 18).
Ausbeute: 64-77 % cis- und / oder trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$

IV. 1. 6. Darstellung von cis-$PtCl(SO_2OR)$phen (R = CH_3, C_2H_5)

Aus den hellgelben "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen (R = CH_3, C_2H_5; 120 mg $PtCl_2$ (0,45 mmol)) fallen bei Zugabe von je in 200 ml Aceton gelösten 114 mg 1,10-Phenanthrolin 1 H_2O (0,54 mmol) bei 172 K die Zielkomplexe in Form hellgelber Pulver aus. Sie werden mit dem jeweiligen Alkohol, Aceton und n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Beide Komplexe sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.
Ausbeute: 163 mg cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$phen = 72%
Ausbeute: 156 mg cis-$PtCl(SO_2OC_2H_5)$phen = 66%
Durch Einleiten von NH_3 in das Filtrat der Darstellung von

cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$phen wird weißes cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$ ausgefällt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

IV. 1. 7. Darstellung von cis-$PtCl_2(SC_5H_{10})_2$

Durch Zugabe von 0,90 mmol Monothiacyclohexan (SC_5H_{10}) und 200 ml Et_2O zur "$PtCl_2$-SO_2-CH_3OH"-Lösung (120 mg $PtCl_2$ (0,45 mmol)) bei 172 K wird keine Fällung erzielt. Durch vorsichtiges Abziehen des Lösungsmittels bei 272 K wird auf ca. 10 ml eingeengt, dabei fällt cis-$PtCl_2(SC_5H_{10})_2$ in Form eines gelben, klebrigen Pulvers aus (bei zwei weiteren Ansätzen als gelbes Öl). Das Produkt wird abgefrittet, mit wenig kaltem Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.
Ausbeute: 61 mg cis-$PtCl_2(SC_5H_{10})_2$ = 29%

IV. 1. 8. Darstellung von cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth)

a) Durchführung analog zu IV. 1. 6. bei 190 K (gleiches Molverhältnis). cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth) fällt als weißgraues Pulver an, das mit Wasser, Aceton und Et_2O gewaschen wird und in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist.
Ausbeute: 146 mg cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth) = 73%

b) Fällung analog zu IV. 1. 6. bei Raumtemperatur. Der zuerst voluminöse Niederschlag von cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth) löst sich während des Abfiltrierens zum großen Teil auf.
Ausbeute: 24 mg cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth) = 12%
Aus dem gelben Filtrat scheidet sich nach ca. zwei Wochen lang-

sam cis-$PtCl_2$(Dth) ab, das in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Ausbeute: 71 mg cis-$PtCl_2$(Dth) = 41%

IV. 1. 8. 1. Darstellung von cis PtX_2(Dth) (X = Cl, Br, I) aus cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth)

Je 100 mg cis-$PtCl(SO_2OCH_3)$(Dth) (0,22 mmol) werden in Wasser bzw. Methanol suspendiert und mit überschüssigem AX (A = Na, K, Li; X = Cl, Br, I) versetzt. Nach 4h ist die Reaktion beendet, die abgefritteten Substanzen werden mit Wasser, Aceton und Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute (in H_2O mit KCl): 80 mg cis-$PtCl_2$(Dth) = 92%

Ausbeute (in H_2O mit KBr): 101 mg cis-$PtBr_2$(Dth) = 95%

Ausbeute (in H_2O mit KI): 119 mg cis PtI_2(Dth) = 93%

IV. 1. 9. Darstellung von cis PtX_2(Dth) (X = Br, I)

Je 80 mg cis-$PtCl_2$(Dth) (0,21 mmol) werden in wässeriger bzw. alkoholischer Suspension mit überschüssigem KBr bzw. KI gerührt. Nach 4 h wird wie unter IV. 1. 8. 1. aufgearbeitet.

Ausbeute: 87 mg cis-$PtBr_2$(Dth) = 88%

Ausbeute: 103 mg cis-PtI_2(Dth) = 86%

IV. 1. 10. Umsetzung von trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ mit KSCN

130 mg trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ (0,16 mmol) werden fein pulverisiert in Wasser (bzw. einem 1 : 1 Gemisch aus Wasser und

Ethanol) suspendiert. Überschüssiges KSCN wird zugegeben und die Suspension 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gelbe trans-$Pt(NCS)(PPh_3)_2$ wird mit Wasser, Aceton und Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 113 mg trans-$Pt(NCS)(PPh_3)_2$ + NCS-verbrückte Verbindung = 85%

IV. 1. 11. Umsetzung von cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ mit KSCN

300 mg cis-$PtCl_2(PPh_3)_2$ (0,38 mmol) werden in Wasser und Ethanol (1 : 1; 252 K) suspendiert und mit in wenig Wasser gelöstem KSCN (1,90 mmol) versetzt. Nach 3 h wird abgefrittet, mit Wasser, Aceton und Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 223 mg cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$ (Hauptprodukt) und trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$ = 70%

Erhitzen des Substanzgemisches auf 444 K für 7 h erbringt trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$.

IV. 1. 12. Darstellung von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5, CH_2)

Je 200 mg $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ (0.37 mmol) werden im entsprechenden Alkohol (70 ml) suspendiert und mit der equimolaren Menge wässeriger $HClO_4$-Lösung (398 mmol/l) bzw. im Fall des Ethylenglykols mit 7 mg para-Toluolsulfonsäure (0,04 mmol) versetzt. Nach 6 d Rühren bei Raumtemperatur werden die Suspensionen abgefrittet und mit Aceton gewaschen. Die Reaktionen in MeOH und EtOH liefern Gemische aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5)

und $KClO_4$. Das Produkt der Umsetzung in Ethylenglykol ist cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2\text{-})_2]$, das mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 111 mg cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2\text{-})_2]$ = 56%

IV. 1. 13. Deuterolyse von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5, CH_2-)

150 mg cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2\text{-})_2]$ (0,33 mmol) bzw. je 100 mg der Gemische aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ / $KClO_4$ bzw. cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OC_2H_5)_2]$ / $KClO_4$ werden in je 5 ml D_2O gelöst. In einem Teil der Lösung wird ^{1}H-NMR-spektrometrisch der Fortgang der Deuterolyse verfolgt. Nach ca. 4 h sind die Reaktionen beendet; durch Zugabe von je ca. 50 ml MeOH werden gleichartige, weiße Substanzgemische gefällt. Nach Umkristallisation aus Wasser wird in allen Fällen reines $K_2[Pt(SO_3)_2]$ isoliert.

Ausbeute (für cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2\text{-})_2]$): 88 mg $K_2[Pt(SO_3)_2]$ - 61%

IV. 1. 14. Umesterungsversuche

IV. 1. 14. 1. Reversible Umesterung von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ zu cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OC_2H_5)_2]$

90 mg des Gemisches aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ und $KClO_4$ werden in 250 ml EtOH suspendiert (ein kleiner Teil wird gelöst) und nach Versetzen mit 0,25 ml (0,1 mmol) wässeriger $HClO_4$-Lösung (398 mmol/l) 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Fällung mit Aceton erbringt ein Gemisch aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OC_2H_5)_2]$ und

$KClO_4$. cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ ist unter den gleichen Bedingungen aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OC_2H_5)_2]$ in MeOH darstellbar.

IV. 1. 14. 2. Umesterung von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ zu cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2\text{-})_2]$

Reaktionsführung analog zu IV. 1. 14. 1. Man erhält ein Gemisch aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_2\text{-})_2]$ und $KClO_4$.

IV. 1. 15. Darstellung von trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5)

Je 120 mg des Substanzgemisches aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ / $KClO_4$ bzw. cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OC_2H_5)_2]$ / $KClO_4$ werden im entsprechenden Alkohol gelöst (ca. 450 ml) und mit in 100 ml Et_2O gelöstem, überschüssigen PPh_3 versetzt (MeOH: bei Raumtemperatur; EtOH: bei 172 K). Man erhält trans-$PtCl(SO_2OCH_3)(PPh_3)_2$ bzw. trans-$PtCl(SO_2OC_2H_5)(PPh_3)_2$ in Form weißer Pulver. Für R = Et wird gelbes trans-$PtCl_2(PPh_3)_2$ als Nebenprodukt erhalten, das durch Waschen mit Benzol und Ether abgetrennt wird.

IV. 1. 16. Reaktionen von $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ mit Säuren und Basen

a) Eine 10^{-2} M $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$-Lösung in H_2O wird mit wässeriger $HClO_4$ auf pH = 1 eingestellt, von ausgefallenem $KClO_4$ abfiltriert und mit Aceton gefällt. Man erhält eine weiße, kristalline Substanz, die mit Et_2O gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet

wird. Infrarot- und Ramanspektrum weisen auf Zersetzung des Edukts hin.

b) Jeweils 20 ml der 10^{-2} M $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ -Lösung in H_2O werden mit 0,1 M KOH innerhalb von 5 min auf pH = 6 bzw. pH = 7 eingestellt. Fällung mit je 300 ml Aceton ergibt weiße Substanzen, die nach Umkristallisation aus Wasser mit mehreren 10 ml-Portionen Et_2O gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet werden.
Ausbeute (pH = 6): 51 mg $K_2[Pt(SO_3)_2]$ = 59%

c) 70 mg der nach b) erhaltenen Substanz werden vor dem Umkristallisieren in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 0,01 M HCl bis pH = 2 versetzt. Nach Zugabe von 60 ml Aceton scheiden sich langsam weiße Kristalle ab, die abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet werden.
Ausbeute (unter der Annahme, die eingesetzte Substanz sei ausschließlich $K_2[Pt(SO_3)_2]$): 68 mg $K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ = 74 %

d) Mit 0,01 M HBr erfolgt bei zu c) analoger Durchführung keine Reaktion.

IV. 1. 17. Darstellung von $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ und cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$

In die "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen (R = n-C_8H_{17}, C_2H_5, CH_3; je 120 mg $PtCl_2$ (0,45 mmol)) wird 15 min N_2 eingeleitet um überschüssiges SO_2 zu entfernen. Langsames Einleiten von ungetrocknetem NH_3 führt zu einer Erwärmung der Reaktionsgemische. Nach

ca. 3 min beginnen sich weiße Pulver abzuscheiden. Man beendet das Einleiten von NH_3 nach ca. 10 min, wäscht die Produkte mit dem jeweiligen Alkohol und Aceton und trocknet über $CaCl_2$.

Ausbeute (R = n-C_8H_{17}): 229 mg $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ = 79%

Ausbeute (R = C_2H_5): 191 mg Substanzgemisch aus

$(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$ und cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$

Wird das Substanzgemisch in 2M NH_3 gelöst und 3 h bei Raumtemperatur gerührt, ergibt die Fällung mit Aceton nach Trocknung über $CaCl_2$ reines cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$.

Ausbeute (R = C_2H_5): 78 mg cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$ = 41%

Ausbeute (R = CH_3): 126 mg cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$ = 66%

IV. 1. 18. Darstellung von cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$

Langsames Zutropfen von je 2,25 ml (1,80 mmol) einer wässerigen Ethylendiamin-Lösung (800 mmol/l) zu den "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen (R = CH_3, C_2H_5; je 120 mg $PtCl_2$ (0,45 mmol)) führt zu schwacher Erwärmung und der Abscheidung weißer Festsubstanzen. Diese werden abfiltriert, mit dem jeweiligen Alkohol und Aceton gewaschen und über Silikagel getrocknet.

Ausbeute (R = CH_3): 119 mg cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$ = 49%

Ausbeute (R = C_2H_5): 125 mg Substanzgemisch, das cis-

$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$ enthält

Das Gemisch wird in Ethanol suspendiert und mit ca. zehnfachem Überschuß an en 4 h gerührt. Aufarbeitung wie oben.

Ausbeute: 106 mg cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$ = 44%

IV. 1. 19. Darstellung von $Rb_2[Pt(SO_3)_2]$

300 mg $Rb_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ (0,44 mmol) werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit para-Toluolsulfonsäure (30 : 1) versetzt, auf 340 K erhitzt und das dreifache Volumen an siedendem Methanol langsam zugegeben. $Rb_2[Pt(SO_3)_2]$ wird in Form eines weißen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 169 mg $Rb_2[Pt(SO_3)_2]$ = 73%

IV. 2. Analytik

IV. 2. 1. Platinbestimmung

Das Metall wurde meist nach Reduktion mit $NaBH_4$ bzw. $N_2H_4 \cdot 2\,HCl$ gravimetrisch bestimmt. Die verwendeten Probenmengen lagen im Bereich 90-150 mg. Außerdem wurde Pt mit dem Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer Mod. 400 bestimmt (150).

IV. 2. 2. Sulfitbestimmung

Der Sulfitgehalt (aus Alkylsulfit- und Sulfitverbindungen) wurde gravimetrisch nach Oxidation als $BaSO_4$ bestimmt.

IV. 2. 3. Chloridbestimmung

Die Chloridbestimmung erfolgte nach Aufschluß der Verbindungen bzw. nach Lösen in HNO_3 argentometrisch mit potentiographischer Endpunktsanzeige (Metrohm Potentiograph E 336).

IV. 2. 4. Alkalimetalle

Alkalimetalle wurden mit dem Flammenphotometer "Eppendorf" der Fa. Netheler und Hinz bestimmt. Die Substanzen wurden mit H_2O_2- und konz. HCl aufgeschlossen und mit destilliertem Wasser soweit auf ein definiertes Volumen verdünnt, daß der Gehalt etwa dem der Eichlösungen entsprach. Mit Hilfe von Eichkurven wurden die Alkalimetallgehalte bestimmt.

IV. 2. 5. C, H, N-Analysen

Die Bestimmung dieser Elemente erfolgte mit dem Universalverbrennungsautomaten "CHN-Mikro nach Monar" der Fa. Heraeus.

IV. 2. 6. Thermoanalytische Messungen

TGA- und DTA-Messungen wurden mit dem Thermoanalyser Netsch, Mod. 429 durchgeführt. Es wurde im offenen Quarztiegel mit Probenmengen von 20-28 mg gearbeitet.

IV. 3. Spektrometrische Untersuchungen

IV. 3. 1. Infrarotspektren

Infrarotspektren wurden mit einem Doppelstrahl-Gitter-Spektrometer Perkin-Elmer 580B als KBr- bzw. CsI-, CsBr-, RbCl- oder Polyethylen-Preßlinge und als Nujol-Dispersionen zwischen CsI-Scheiben vermessen.

IV. 3. 2. Ramanspektren

Ramanspektren wurden mit einem Raman-Spektrometer Cary 82 aufgenommen; zur Probenanregung wurden ein Argon-Ionen-Laser (Mod. 165, grüne Linie bei 514,5 nm) und ein Krypton-Ionen-Laser (Mod. 164, rote Linie bei 647,1 nm) der Fa. Spectra-Physics verwendet. Feststoffe wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren oder im offenen Probenhalter vermessen, Lösungen in UV-Küvetten, teilweise unter Verwendung einer Mehrfachreflexionseinrichtung.

III. 3. 3. Kernresonanzspektren

^{1}H-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Jeol JNM GX 270 aufgenommen.

Tab. VI. 1. 1. Analysendaten (%): jeweils 1.Zeile berechneter Wert
jeweils 2.Zeile experimenteller Wert

	C	H	N	Pt	SO_3	Cl	K
trans-$PtCl(SO_2OMe)(PPh_3)_2$	52,27	3,91		22,94	9,41	4,16	
	52,18	3,99		19,9	10.5	3,5	
trans-$PtCl(SO_2OEt)(PPh_3)_2$	52,81	4,08		22,57	9,26	4,10	
	53,41	4,13		21,1	8,4	4,8	
$PtCl_2(PPh_3)_2$	54,69	3,82		24,67		8,98	
	54,73	4,05		19,1		7,5	
cis-$PtCl(SO_2OMe)$phen	30,87	2,19	5,54	38,57	15,82	7,00	
	30,38	2,48	5,41	38,1	17,1	6,1	
cis-$PtCl(SO_2OEt)$phen	32,34	2,52	5,38	37,53	15,40	6,82	
	30,81	2,39	5,53	35,8	16,3	5,7	
cis-$PtCl_2(SC_5H_{10})_2$	25,53	4,28		41,47			
	25,60	4,30		39,0			
cis-$K_2[PtCl_2[(SO_2OCH_2-)_2]$	4,53	0,76		36,78	30,19	13,37	14,74
	4,39	0,70		36,0	32,6	12,5	16,0

Fortsetzung Tab. VI. 1. 1. Analysendaten (%):

	C	H	N	Pt	SO_3	Cl	K
cis-$PtCl(SO_2OMe)(Dth)$	13,46	2,48		43,75	17,95	7,96	
	13,30	2,19		42,6	18,9	8,4	
cis-$PtCl_2(Dth)$	12,44	2,08		50,51		18,35	
	12,43	2,07		47,2		18,5	
cis-$PtBr_2(Dth)$	10,11	1,70		41,06			
	10,12	1,71		42,1			
cis-$PtI_2(Dth)$	8,44	1,43		34,28			
	8,49	1,48		33,1			
trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$	54,60	3,62	3,35	23,34			
	54,32	3,48	3,60	22,0			
trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$	54,60	3,62	3,35	23,34			
+ cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$	54,78	3,79	3,39				
cis-$K_2[Pt(SO_3)_2(H_2O)_2]$		0,86		41,56	34,10		16,66
		0,93		39,6	35,0		15,0

Fortsetzung Tab. VI. 1. 1. Analysendaten (%):

	C	H	N	Pt	SO_3	Na
$(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$		3,88	13,48	31,29	51,35	
		4,21	12,98	27,9	51,9	
cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$		3,32	13,17	45,87	37,64	
		3,70	12,53	44,3	39,6	
cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$	13,41	4,87	15,63	36,29	29,78	
	12,46	4,76	15,61	34,1	31,2	
$Rb_2[Pt(SO_3)_2]$				37,07	30,43	
				34,8	29,0	
$NaSO_2OCH_3$	10,17	2,56			67,80	19,47
	10,18	2,51			66,1	18,7

V. Zusammenfassung

Die Darstellung von Alkylsulfitokomplexen aus "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen wurde für eine größere Zahl von Alkoholen untersucht. Es zeigte sich, daß nur aus genügend mit SO_2 veresterungsfähigen Alkoholen Alkylsulfitokomplexe zu erhalten sind. Dies spricht für das Alkylsulfition als reaktive Spezies. Die - häufig postulierte - Insertion von SO_2 in die Platin-Sauerstoff-Bindung eines Alkoxykomplexes ist ebenso wie die Praekoordination von SO_2 an das Metallatom unwahrscheinlich. Die Veresterungsbereitschaft nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols stark ab.
Mit einzähnigen Liganden L bzw. Chelatliganden L-L entstehen Alkylsulfitokomplexe der Grundtypen trans-$PtCl(SO_2OR)L_2$ (L = PPh_3; R = CH_3, C_2H_5, 2-C_3H_7) bzw. cis-$PtCl(SO_2OR)$L-L (L-L = phen; R = CH_3, C_2H_5). Im Fall des potentiellen Chelatliganden 1,4-Dithiacyclohexan wird eine polymere, verbrückte Struktur cis-$PtCl(SO_2OCH_3)(Dth)_{2/2}$ angenommen.
Die Komplexe $K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5, CH_2-) mit cis-ständigen Alkylsulfitgruppen sind durch Veresterung des Hydrogen(bissulfit)liganden in cis-$K_3[PtCl_2\{(SO_3)_2H\}]$ mit dem betreffenden Alkohol unter Zusatz katalytischer bis stöchiometrischer Säuremengen erhältlich. Durch Einsatz von 1,2-Ethandiol gelingt der Ringschluß zwischen den cis-ständigen Sulfitgruppen über eine Ethylenbrücke.
Komplex gebundene Alkylsulfitgruppen am Platin(II) können - im Gegensatz zu freiem $NaSO_2OCH_3$ - unter milden Bedingungen umgeestert werden. Am Beispiel der Umsetzung von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ zu cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OC_2H_5)_2]$ wird gezeigt,

daß die Umesterung reversibel ist. Die Einführung größerer Alkylreste R durch Umesterung wird anhand der Reaktion von cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OCH_3)_2]$ mit 1,2-Ethandiol demonstriert.
Während die in Wasser unlöslichen Neutralkomplexe trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ nicht hydrolyseempfindlich sind, reagieren die Komplexsalze cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ mit Wasser. Es bildet sich jedoch nicht der erwartete Bis(hydrogensulfito)komplex cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OH)_2]$, sondern das koordinationspolymere Disulfitoplatinat $K_2[Pt(SO_3)_2]$.
Aus cis-$K_2[PtCl_2(SO_2OR)_2]$ (R = CH_3, C_2H_5) ist durch Umsetzung mit PPh_3 trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ darstellbar. Die Synthese der trans-Isomeren steht in Übereinstimmung mit den Regeln des trans-Effektes.
Im obigen Fall wird die Alkylsulfitgruppe durch überschüssiges PPh_3 nicht angegriffen, sie ist aber durch Chlorid substituierbar. Die Ethylsulfitgruppe in trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ ist reaktiver als ihr Methylanalogon. cis-$PtCl(SO_2OR)$(Dth) ergibt mit Halogeniden cis-PtX_2(Dth) (X = Cl, Br, I).
Das Hauptprodukt der Umsetzung von trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ mit KSCN ist trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$. Das Infrarotspektrum belegt die zusätzliche Bildung einer wahrscheinlich über SCN-verbrückten Substanz. Zu Vergleichszwecken wurde cis-$Pt(SCN)_2(PPh_3)_2$ hergestellt. Das Produkt enthält zusätzlich trans-$Pt(NCS)_2(PPh_3)_2$, das nach thermischer Behandlung einheitlich vorliegt. Dies ist ein Beispiel für eine gleichzeitige cis / trans- und Bindungsisomerisierung.
In Gegenwart sulfitübertragender Substanzen und Wassers ist der in "$PtCl_2$-SO_2-ROH"-Lösungen postulierte Zweikernkomplex

$H_2[Pt_2Cl_2(SO_2OR)_2]$ nicht stabil. Mit Ammoniak bzw. Ethylendiamin entstehen in Abhängigkeit vom eingesetzten Alkohol $(NH_4)_6[Pt(SO_3)_4]$, cis-$(NH_4)_2[Pt(SO_3)_2(NH_3)_2]$ und cis-$(enH)_2[Pt(SO_3)_2en]$. Die Löslichkeit des primär gebildeten Tetrasulfitoplatinats(II) im jeweiligen Alkohol bestimmt die weitergehende Umsetzung zu Diammin- bzw. Ethylendiamindisulfitoplatinat(II).

Die Infrarot- und (falls erhältlich) Ramanspektren aller dargestellten Verbindungen wurden vermessen und interpretiert.
In dem einzigen, bisher strukturell aufgeklärten Alkylsulfitokomplex des Platin(II) trans-$Pt(SO_2OMe)_2(PPh_3)_2$ wurde S-Koordination der Methylsulfitgruppe gefunden; die Spektren der hier vermessenen Alkylsulfitokomplexe beweisen ebenfalls S-Koordination. Pt-S-Valenzschwingungen konnten z.B. für trans-$PtCl(SO_2OR)(PPh_3)_2$ (R = Me, Et, i-Pr) zwischen 257 und 262 cm^{-1} zugeordnet werden. Dabei führt eine Vergrößerung des Alkylrests zu einer Verstärkung der Pt-S-Bindung und über die verbesserten Donoreigenschaften der Alkylsulfitgruppe zu gesteigertem trans-Einfluß. Dieser ist allerdings im Vergleich zur Sulfitgruppe erheblich reduziert. Zwei wesentliche Gründe sind zu nennen:

1) Die negative Ladung der Alkylsulfitgruppe ist um eine Einheit niedriger, d.h. es kann weniger Elektronendichte auf das Zentralatom übertragen werden.
2) Die π-Rückbindungsmöglichkeiten über $(d_{xz} + p_z)$- bzw. $(d_{yz} + p_z)$-Hybridorbitale des Zentralatoms sind durch den formalen Bindungsgrad 2 in den terminalen S-O-Bindungen und die eingeschränkten Mesomeriemöglichkeiten des Liganden reduziert.

Eine starke π-Rückbindung übt einen bindungsschwächenden Einfluß auf die trans-Bindung aus.

Andererseits verfügt die Alkylsulfitgruppe im Gegensatz zur Sulfitgruppe auch in Neutralkomplexen über einen meßbaren trans-Einfluß, der damit unabhängig von der Gesamtladung des Komplexes ist. Der trans-Einfluß des Alkylsulfitliganden wird daher weitgehend von seiner σ-Donorfähigkeit bestimmt. Diese kann durch den in der Reihe

$$CH_3 < C_2H_5 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$$

zunehmenden +I-Effekt der Alkylgruppe R verändert werden. Der elektronenabstoßende, die Basizität erhöhende Effekt besitzt allerdings nur geringe Reichweite, d.h. der trans-Einfluß ist nur in engen Grenzen variierbar.

Die Reihe des trans-Einflusses für die untersuchten Verbindungen lautet (unter Einschluß des Protons im Hydrogen(bissulfit)-liganden):

$$CH_3 < C_2H_5 < 2\text{-}C_3H_7 < CH_2\text{-} < (H)$$

Die hohe Stellung der Ethylenbrücke wird durch den zusätzlichen polarisierenden Effekt der Sulfitgruppen auf das jeweils zweite Kohlenstoffatom erklärt.

Allen Mitarbeitern des Hauses, die mich bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit unterstützt haben, danke ich herzlich.

Eine besonders enge Zusammenarbeit ergab sich mit

Herrn B.O'Brien (IR- und FIR-Spektren, Atomabsorptionsspektroskopie)

Herrn L.Bzirsky (CHN-Analyse)

Herrn F.Sauermann (Glasarbeiten, Differentialthermoanalyse)

Herrn G.Ludwig (Guinier-Aufnahmen)

Herrn Prof.Dr.J.Mink (Budapest) (FIR-Aufnahmen)

Herrn Prof.Dr.Dickert, Herrn Dr.M.Moll und den Mitgliedern des Arbeitskreises Prof.Dr.Ellermann (^{1}H- und ^{195}Pt-NMR-Spektroskopie)

IV. Literaturverzeichnis

1) F.R.Hartley, The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers, London (1973).

2) I.I.Chernyaev, Ann. Inst. Platine USSR 1(1926)243.

3) F.A.Cotton, G.Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, 3. Aufl. Weinheim (1974) a) 1113 b) 707.

4) T.G.Appleton, H.C.Clark, L.E.Manzer, Coord. Chem. Rev. 10 (1973)355.

5) D.Messer, D.K.Breitinger, W.Haegler, Acta Cryst. B37(1981)19.

6) W.G.Kehr, D.K.Breitinger, G.Bauer, Acta Cryst. B36(1980)2545.

7) D.Messer, D.K.Breitinger, W.Haegler, Acta Cryst. B35(1979) 815.

8) M.A Spinaler, L.N.Becka, J. Chem. Soc. A(1967)1194.

9) G Liehr, D.K.Breitinger, M.Raidel, Acta Cryst. 41(1085)304.

10) D.K.Breitinger, G.Petrikowski, G.Bauer, Acta Cryst. B38(1982)2987

11) M.V.Capparelli, L.M Becka, J. Chem. Soc. A(1969)260.

12) G.R.Hughes, P.C.Minshall, D M.P.Mingos, Trans. Met. Chem. 4(1979)147.

13) K.v. Werner, W. Beck, H. Böhner, Chem. Ber. 107 (1974) 2434.

14) D.M. Bartley, R.D.W. Kemmitt, J.C.S. Dalton (1972) 1436.

15) R.Ros, G Carturan, M. Graziani, Trans. Met. Chem. 1 (1975) 13.

16) D.Breitinger, Habilitationsschrift Universität Erlangen-Nürnberg (1969).

17) W.Beitelschmidt, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1972)

18) G.Bergerhoff, Angew. Chemie 76(1964)697.

19) K.J.Geske, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1974).

20) K.Köhler, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1973).

21) W.Morell, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1976).

22) U.Kristen, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1976).

23) J.Zürbig, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1979).

24) K.D.Schröter, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1979).

25) G.Petrikowski, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1984).

26) W.Haegler, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1979).

27) G.Bauer,Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1979).

28) L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 3rd Ed. (1960).

29) J.P.Bell, D.Hall, T.N.Waters, Acta Cryst. 21(1966)440.

30) M.J.Sienko, R.A.Plane, Physikalische anorganische Chemie, Hirzel, Stuttgart (1965)69.

31) A.A.Grinberg, V.M.Shulmann, Compt. Rend. Acad. Sci. USSR (1933)215 (Chem. Abstr. 28(1934)1624).

32) R.Layton, D.W.Sink, J.R.Durig, J. Inorg. Nucl. Chem. 28(1966) 1965.

33) J.S.Coe, I.R.Lyons, Inorg. Chem. 9(1970)1775.

34) K.Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, 3rd Ed., New York (1978) a) 148 b) 122

35) J.D.Brown, B.P.Straughan, J. Chem. Soc. Dalton (1972)1750.

36) W.J.Lehmann, J. Mol. Spectroscopy 7(1961)201.

37) A.G.Lee, J.Chem. Soc. (A) (1970)467.

38) R.G.Pearson, J. Chem. Educ. 45(1969)581,643.

39) N.V.Sidgewick, The Chemical Elements and their Compounds, Clarendon Press, Oxford, (1950)1495.

40) G.A.Earwicker, J. Chem. Soc. (1961)2620.

41) M.E.Baldwin, J. Chem. Soc. (1961)2620.

42) P.Kierkegaard, L.O.Larsson, B.Nyberg, Acta Chem. Scand. 26 (1972)218.

43) H.Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1966)36.

44) R.J.Gillespie, E.A.Robinson, Can. J. Chem. 41(1963)2074.

45) D.W.Cruickshank, J. Chem. Soc. (1961)5486.

46) H.Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 275(1954)210.

47) H.Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 275(1954)225.

48) H.Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 273(1953)170.

49) F.Charbonnier, Acta Cryst. B33(1977)2824.

50) F.Charbonnier, R.Faure, H.Loiseleur, Acta Cryst. B33(1977)3759.

51) F.Charbonnier, R.Faure, H.Loiseleur, Acta Cryst. B34(1978)1504.

52) J.P.Yesinovski, T.L.Brown, Inorg. Chem. 10(1971)1097.

53) M.Becke-Goehring, H.Hofmann, Komplexchemie, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1970)227.

54) C.H.Langford, H.B.Gray, Ligand Substitution Processes, Benjamin Inc., New York, Amsterdam (1965).

55) M.L.Tobe, Reaktionsmechanismen der anorganischen Chemie, Verlag Chemie-Physik, Weinheim (1976)

56) L.O.Larsson, P.Kierkegaard, Acta Chem. Scand. 23(1969) 2253.

57) S.S.Zumdahl, R.S.Drago, J. Amer. Chem. Soc. 90(1968)6669.

58) A.Pidcock, R.E.Richards, C.M.Venanzi, J. Chem. Soc. A (1966)1707.

59) R.Melanson, F.D.Rochon, Acta Cryst. B34(1978)941, 1125.

60) L.M.Al-Najjar, M.Green, S.J.S.Kerrison, J. Chem. Research (1979)209.

61) M.A.Bennett, H.-K.Chee, J.C.Jefferey, G.B.Robertson, Inorg. Chem. 18(1979)1071.

62) P.E Rush, J.D.Oliver, Chem. Commun. (1974)996.

63) W.H.Baddley, C.Panattoni, G.Bandoli, D.A.Clemente, U.Belluco, J. Amer. Chem. Soc. 93(1971)5590.

64) F.R.Hartley, Chem. Soc. Rev. 2(1973)163.

65) F.Basolo, R.G.Pearson, Progr. Inorg. Chem. 4(1962)381.

66) L.E.Sutton, Chemische Bindung und Molekülstruktur, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1961)61.

67) J.M.Williams, N.Dowling, R.Gunde, D.Hadzi, B.Orel, J. Amer. Chem. Soc. 98(1976)1581.

68) S.Baggio, L.N.Becka, Acta Cryst. B25(1969)946.

69) E.N.Maslen, C.L.Raston, A.H.White, J.K.Yandell, J. Chem. Soc. Dalton (1975)327.

70) R.C.Elder, M.Trkula, J. Amer. Chem. Soc. 96(1974)2635.

71) E.N.Maslen, C.L.Raston, A.H.White, J. Chem. Soc. Dalton (1975)323.

72) C.L.Raston, A.H.White, J.K.Yandell, Aust. J. Chem. 31(1978)993.

73) C.L.Raston, A.H.White, J.K.Yandell, Aust. J. Chem. 31(1978)999.

74) A.Rosenheim, O.Liebknecht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31(1898)405.

75) A.Simon, H.Kriegsmann, Z. Phys. Chem. 204(1955)369.

76) K.Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd. Ed., Wiley-Interscience New York (1970) a) 94 b) 112 c) 95 d) 214 e) 87.

77) B.Meyer, L.Peter, C.Shaskey-Rosenlund, Spectrochim. Acta 35A(1979)145.

78) E.Pretsch, T.Clerc, J.Seibl, W.Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New york (1976).

79) A.Simon, H.Kriegsmann, H.Dutz, Chem. Ber. 89(1956)2390.

80) G.Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, 6th. Ed., D. van Nostrand Company New York, Toronto, London (1954).

81) A.Simon, H.Kriegsmann, H.Dutz, Chem. Ber. 89(1956)2378.

82) C.J.Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, 2nd. Ed., Aldrich Chemical Company Inc. (1975).

83) R.A.Michelin, M.Napoli, R.Ros, J. Organomet. Chem. 175(1979) 329.

84) C.A.Ghilardi, S.Midollini, L.Sacconi, Inorg. Chem. 16(1977) 2377

85) E.Scholz, Karl Fischer Titration, Springer Verlag Heidelberg (1984).

86) J.C.Verhoef, E.Barendrecht, J. Elektroanal. Chem. 71(1976) 305.

87) F.Faraone, L.Silvestro, S.Sergi, R.Pietropaola, J. Organomet. Chem. 46(1972)379.

88) L.F.Audrieth, J.Kleinberg, Non Aqueous Solvents, Wiley, New York (1953).

89) V.C.Lloyd, J. Org. Chem. 32(1967)2816.

90) M.Graziani, P.Uguagliati, G.Carturan, J. Organomet. Chem. 27(1971)275.

91) K.Bittler, N.V.Kutepon, D.Neubauer, H.Reis, Angew. Chem. 7(1968)329.

92) C.A.Poffenberger, A.Wojcicki, Inorg. Chem. 19(1980)3795.

93) S.H.Mastin, Inorg. Chem. 13(1974)1003.

94) H.C.Clark, K.R.Dixon, W.J.Jacobs, J. Amer. Soc. 90(1968) 2259.

95) D.M.Adams, P.J.Chandler, J. Chem. Soc. A(1969)588.

96) R.D.W.Kemmit, R.D.Peacock, J.Stocks, J. Chem. Soc. A(1971) 846.

97) K.Shobatake, K.Nakamoto, J. Amer. Chem. Soc. 92(1970)3332.

98) J.Goubeau, G.Wenzel, Z. Phys. Chem. 45(1965)31.

99) H.Stephen, T.Stephen, Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Pergamon Press, Oxford London New York Paris 1(1963)963.

100) F.A.Cotton, R.Francis, J. Amer. Chem. Soc. 82(1960)2986.

101) G.Newman, D.B.Powell, Spectrochim. Acta 19(1963)213.

102) P.Sykes, Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, Verlag Chemie, 4. Auflage, Weinheim (1970)69.

103) F.Basolo, R.G.Pearson, Mechanismen in der anorganischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973)347.
a) 347 b) 348 c) 295

104) M.Schmidt, Anorganische Chemie, Band 2, B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien, Zürich (1969)83.

105) H.R.Christen, Grundlagen der organischen Chemie, Verlag Sauerländer Aarau, Diesterweg'Salle Frankfurt am Main, (1975) a) 380 b) 378.

106) A.V.Babaeva, Yu.Ya.Kharitonov, Z.M.Novozhenyuk, Russ. J. Inorg. Chem. 6(1961)1151.

107) A.V.Babaeva, Yu.Ya.Kharitonov, L.B.Baranovskii, Russ. J. Inorg. Chem. 7(1962)643.

108) H.D.Lutz, S.E.Suradi, Z. Anorg. Allg. Chem. 425(1976)134.

109) B.Nyberg, R.Larsson, Acta. Chem. Scand. 27(1973)63.

110) A.V.Babaeva, Yu.Ya.Kharitonov, E.V.Shenderetskaya, Russ. J. Inorg. Chem. 7(1962)790.

111) E.P.Bertin, R.B.Penland, S.Mizushima, C.Curran, J.V.Quagliano, J. Amer. Chem. Soc. 81(1959)3818.

112) A.Novak, Structure and Bonding, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 18(1974)177.

113) R.Neufert, Privatmitteilung (1985)

114) G.Booth, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 6(1964)1.

115) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Aufl., Verlag Chemie, Berlin (1936)257.

116) M.M.Gurin, Doklady Akad. Nauk. SSSR 50(1945)201,209.

117) E.A.Earwicker, J. Chem. Soc. (1960)2620.

118) M.Raidel, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1985).

119) R.W.Berg, Spectrochim. Acta 32A(1976)1747.

120) R.W.Berg, K.Rasmussen, Spectrochim. Acta 29A(1973)319.

121) A.A.Schilt, R.C.Taylor, J. Inorg. Nucl. Chem. 9(1959)211.

122) R.G.Inskeep, M.Benson, J. Inorg. Nucl. Chem. 20(1961)290.

123) F.A.Hart, F.P.Launig, J. Inorg. Nucl. Chem. 26(1964)579.

124) W.Beck, W.P.Fehlhammer, Int. Review of Science, Inorg. Chem. (1972)253.

125) J.R.Ferraro, Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York (1971).

126) A.Mawby, G.E.Pringle, Chem. Comm. (1970)385.

127) A.Turco, C.Pecile, Nature 191(1961)66.

128) P.Nicpon, D.W.Meek, Inorg. Chem. 6(1967)145.

129) J.L.Burmeister, F.Basolo, Inorg. Chem. 3(1964)1587.

130) P.J.Hendra, N.Sadasivan, Spectrochim. Acta 21(1965)1127.

131) P.Klaboe, Spectrochim. Acta 25A(1969)1437.

132) H.Löhndahl, Acta Univ. Lundensis II, 3(1892)27.

133) P.J.Hendra, D.B.Powell, J. Chem. Soc. (1960)5105.

134) D.A.Rice, R.A.Walton, Spectrochim. Acta 27(1971)279.

135) J.A.W.Dalziel, M.J.Hitch, S.D.Ross, Spectrochim. Acta 25A(1969)1061.

136) J.A.W.Dalziel, M.J.Hitch, S.D.Ross, Spectrochim. Acta 25A(1969)1055.

137) F.Basolo, J.L.Burmeister, A.J.Poe, J. Amer. Chem. Soc. 85(1963)1700.

138) D.K.Breitinger, G.Schottner, M.Raidel, H.P.Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. (1986) in Druck.

139) B.Chiswell, L.M.Venanzi, J. Chem. Soc. A (1966)1248.

140) R.Appel, W.Senkpiel, Z. Anorg. Allg. Chem. 310(1961)99.

141) J.L.Burmeister, M.Y.Al-Janabi, Inorg. Chem. 4(1965)962.

142) D.Foster, D.M.L.Goodgame, Inorg.Chem. 4(1965)715.

143) A.Sabatini, I.Bertini, Inorg.Chem. 4(1965)959.

144) A.Sabatini, I.Bertini, Inorg.Chem. 4(1965)1665.

145) J.L.Burmeister, R.L.Hassel, K.A.Johnson, J.C.Lim, Inorg. Chim. Acta 9(1974)23.

146) A.Sabatini, I.Bertini, Inorg.Chem. 5(1966)1025.

147) D.W.Meek, P.E.Nicpon, V.I.Meek, J. Amer. Chem. Soc. 92((1970)5351.

148) G.Peran, G.J.Palenik, Chem. Comm. (1970)1354.

149) G.R.Clark, G.J.Palenik, Inorg. Chem. 9(1970)2754.

150) B.Welz, Atomabsorptionsspektroskopie, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1975)182.

151) M.M.Chamberlain, J.C.Bailar, J. Amer. Chem. Soc. 81(1959)6412.

152) J.Lewis, R.S.Nyholm, P.W.Smith, J. Chem. Soc. (1961)4590.

153) H.P.Fritz, J.Manchot, Chem. Ber. 96(1963)1891.

154) W.J.Cherwinsky, H.C.Clark, Inorg. Chem. 10(1971)2263.

155) R.L.Hassel, J.L.Burmeister, Inorg. Chim. Acta 8(1974)155.

156) J.Chatt, L.A.Duncanson, Nature 178(1956)997.

157) J.Chatt, L.A.Duncanson, F.A.Hart, P.G.Owston, Nature 181(1958)43.

158) P.G.Owston, J.M.Rowe, Acta Cryst. 13(1960)253.

159) J.Chatt, F.A.Hart, J. Chem. Soc. (1961)1416.

Lebenslauf

Rainer Dölfel,

geboren am 14.6.1956 in Gunzenhausen, Landkreis Weißenburg-Gunzenhausen, als Sohn des Fachberaters für Maschinenbau Hans Dölfel und seiner Ehefrau Helga, geborene Schmidt; verheiratet mit der Industriekauffrau Renate Dölfel, geborene Ehrlicher.

Schulbildung

September 1962 : Volksschule Gunzenhausen

September 1966 : mon-Marius-Gymnasium, Gunzenhausen

Juni 1975 : Abitur

Studium

WS 1975/76 : Beginn des Studiums der Chemie an der J.-M.-Universität Würzburg

SS 1978 : Diplom-Chemiker-Vorprüfung

April 1982 : Diplom-Chemiker-Hauptprüfung einschließlich Diplomarbeit; Thema: "Synthese und Reaktivität von Pentamethylcyclopentadienyl-Kobalt-Komplexen des Typs $C_5Me_5CoL_2$ und C_5Me_5CoLL'".

Tätigkeiten

Ab 1.4.1981 studentische Hilfskraft; ab 1.9.82 wissenschaftliche Hilfskraft; ab 1.9.83 bis 31.1.86 wissenschaftlicher Mitarbeiter, betraut mit der Wahrung der Dienstgeschäfte eines Akademischen Rates auf Zeit am Institut für Anorganische Chemie I der F.-A.-Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel. 09131/22990